

**Zur Schwingungs- und  
Photodesorptionsdynamik von  
Kohlenstoffmonoxid auf einer  
Silizium(100)-Oberfläche**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

Fachbereich Chemie  
der Universität Duisburg-Essen

von

**Kristian Laß**

geboren am 6. Juli 1976 in Essen

Essen  
März 2008



Gutachter: Prof. Dr. Eckart Hasselbrink    Universität Duisburg-Essen  
              Prof. Dr. Mischa Bonn            AMOLF, Amsterdam (NL)

Die Disputation fand am 19. Mai 2008 statt.



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2001 bis März 2008 im Fachbereich Chemie der

**Universität Duisburg-Essen**

unter Anleitung von

**Prof. Dr. Eckart Hasselbrink**

angefertigt.



## *Gewidmet meinen Eltern*

»Manchmal hat man eine sehr lange Straße vor sich. Man denkt, die ist so schrecklich lang; das kann man niemals schaffen, denkt man.«

[...]

»Und dann fängt man an, sich zu eilen. Und man eilt sich immer mehr. Jedesmal, wenn man aufblickt, sieht man, daß es gar nicht weniger wird, was noch vor einem liegt. Und man strengt sich noch mehr an, man kriegt es mit der Angst, und zum Schluß ist man ganz außer Puste und kann nicht mehr. Und die Straße liegt immer noch vor einem. So darf man es nicht machen.«

[...]

»Man darf nie an die ganze Straße auf einmal denken, verstehst du? Man muß nur an den nächsten Schritt denken, an den nächsten Atemzug, an den nächsten Besenstrich. Und immer wieder nur an den nächsten.«

[...]

»Dann macht es Freude; das ist wichtig, dann macht man seine Sache gut. Und so soll es sein.«

[...]

»Auf einmal merkt man, daß man Schritt für Schritt die ganze Straße gemacht hat. Man hat gar nicht gemerkt wie, und man ist nicht außer Puste.«

[...]

»Das ist wichtig.«

aus: Michael Ende: Momo.

© 1973 by Thienemann Verlag, Stuttgart (S. 36–37)





# Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung</b>	<b>1</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1 Schwingungsspektroskopie . . . . .	7
2.1.1 Optische Nomenklatur . . . . .	7
2.1.2 IR-Spektroskopie an Oberflächen (RAIRS) . . . . .	8
2.1.3 Summenfrequenzerzeugungsspektroskopie . . . . .	10
2.1.3.1 Theorie . . . . .	10
2.1.3.2 Technische Realisierung . . . . .	15
2.1.3.3 Einsatzmöglichkeiten der SFG-Spektroskopie . . . . .	19
2.1.3.3.1 Charakterisierung von Schwingungsmoden	19
2.1.3.3.2 Messung von Schwingungslebensdauern $T_1$	20
2.1.3.3.3 Messung von Dephasierungszeiten $T_2$ . . .	20
2.1.3.3.4 Bestimmung der Pulsdauer durch Kreuz-	
korrelation . . . . .	20
2.1.3.4 Transiente Oberflächenheizung durch Laserpulse	
als Nebeneffekt der SFG . . . . .	21
2.2 Charakteristika von Materialien und Systemen . . . . .	24
2.2.1 Das Substrat Silizium . . . . .	24
2.2.1.1 Allgemeines . . . . .	24
2.2.1.2 Oberflächenstruktur der (100)-Oberfläche . . . . .	25
2.2.1.3 Spezielle Defektstellen auf der (100)-Oberfläche . .	26
2.2.1.4 Elektronische und phononische Struktur von Silizi-	
um . . . . .	28
2.2.2 Das Adsorbat Kohlenstoffmonoxid . . . . .	30
2.2.3 Das System CO/Si(100) . . . . .	31
2.2.4 Schwingungslebensdauer von Adsorbaten: Ein Überblick . .	35
2.2.4.1 CO/NaCl(100) . . . . .	35
2.2.4.2 CO auf Übergangsmetallen . . . . .	37
2.2.4.3 Wasserstoff auf Si-Oberflächen . . . . .	38

<b>3 Experimentelles</b>	<b>41</b>
3.1 Versuchsaufbauten . . . . .	41
3.1.1 Das Vakuumsystem für die Summenfrequenzspektroskopie (SFG) . . . . .	41
3.1.1.1 Anordnung der Fenster für die Spektroskopie . . .	43
3.1.1.2 Das Massenspektrometer . . . . .	48
3.1.1.3 Die Quelle für atomaren Wasserstoff . . . . .	48
3.1.2 Das Vakuumsystem für die Oberflächen-Infrarotspektroskopie (RAIRS) . . . . .	49
3.1.3 Der optische Aufbau für die SFG-Spektroskopie . . . . .	50
3.1.3.1 Anforderungen . . . . .	50
3.1.3.2 Lichterzeugung und Intensitätsregelung . . . . .	51
3.1.3.3 Zeitliche Synchronisation der Lichtpulse . . . . .	52
3.1.3.4 Probenbestrahlung . . . . .	53
3.1.3.5 Separation und Detektion des SFG-Lichts . . . . .	55
3.1.4 Steuerung, Versorgung, Messwerterfassung und Software .	56
3.1.4.1 Zentrale Ansteuerung . . . . .	56
3.1.4.2 Optischer Aufbau . . . . .	59
3.1.4.3 Das Vakuumsystem für die Summenfrequenzspektroskopie . . . . .	60
3.2 Experimentelle Techniken . . . . .	62
3.2.1 Präparation . . . . .	62
3.2.2 Temperaturprogrammierte Desorption (TPD) . . . . .	64
3.2.3 Aufnahme von RAIRS-Spektren . . . . .	64
3.2.4 Aufnahme von SFG-Spektren . . . . .	65
3.2.5 Schwingungslebensdauermessungen . . . . .	66
3.2.6 Messung eines FID oder einer Kreuzkorrelation . . . . .	67
3.2.7 Messung von Spektren angeregter Adsorbate . . . . .	68
<b>4 Ergebnisse</b>	<b>69</b>
4.1 Abschätzung der Effekte durch transiente Laserheizung . . . . .	69
4.2 Messbereichsgröße für Spektrenaufnahme . . . . .	71
4.3 Temperaturprogrammierte Desorption . . . . .	72
4.3.1 Isotopenreines $^{12}\text{CO}$ als Adsorbat . . . . .	72
4.3.2 Isotopengemischtes CO als Adsorbat . . . . .	73
4.4 Spektroskopie von CO auf Si(100) . . . . .	74
4.4.1 RAIRS-Spektrum: Sättigungsbedeckung bei verschiedenen Temperaturen . . . . .	74
4.4.2 RAIRS-Spektren von $^{12}\text{CO}$ während der Adsorption . . . . .	79

4.4.3	SFG-Spektren von $^{12}\text{CO}$ , $^{13}\text{CO}$ und deren Mischung . . . . .	81
4.5	Schwingungslebensdauer . . . . .	82
4.5.1	Messungen an H/Si(100) . . . . .	82
4.5.2	Messungen an CO/Si(100) . . . . .	87
4.5.3	Messungen an CO/Si(100) mit gemischten C-Isotopen . . . . .	93
4.5.4	Messungen an CO/Si(100) mit Oberflächendefekten . . . . .	94
4.5.4.1	Oberflächendefekte durch Ionenbeschuss . . . . .	94
4.5.4.2	Oberflächendefekte durch Adsorption von Wasser . . . . .	96
4.5.5	Dephasierungszeit (FID) . . . . .	98
4.5.6	Messungen an Adsorbatmischungen . . . . .	99
4.6	Anregung von Obertönen durch heiße Elektronen . . . . .	100
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>103</b>
5.1	Temperaturprogrammierte Desorption von CO . . . . .	103
5.1.1	Isotopenreines CO . . . . .	103
5.1.2	CO-Isotopomerengemische . . . . .	104
5.2	Spektroskopische Eigenschaften . . . . .	105
5.2.1	Linienposition . . . . .	105
5.2.2	Linienbreite . . . . .	108
5.2.3	Interadsorbatdipolkopplung . . . . .	109
5.3	Adsorptionskinetik von CO auf Si(100) . . . . .	114
5.4	Schwingungslebensdauer und Energietransferdynamik . . . . .	125
5.4.1	Zur Validität des Auswerteverfahrens der Schwingungs- lebensdauer . . . . .	126
5.4.2	Wechselwirkung mit dem elektronischen System . . . . .	131
5.4.3	Wechselwirkung mit dem phononischen System . . . . .	132
5.4.4	Einfluss von Defekten . . . . .	137
5.4.5	Dephasierungszeit . . . . .	138
5.5	Anregung von Obertönen durch heiße Elektronen . . . . .	142
5.6	Weiterführende Untersuchungen und Ausblick . . . . .	147
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>151</b>
	<b>Anhang</b>	<b>155</b>
<b>A</b>	<b>Verwendete Substanzen</b>	<b>156</b>
A.1	Siliziumproben . . . . .	156
A.2	Gase . . . . .	156
A.3	Präparationschemikalien . . . . .	157

<b>B</b>	<b>Verwendete Abkürzungen</b>	<b>158</b>
<b>C</b>	<b>Publikationen</b>	<b>160</b>
C.1	Publikationen, auf denen diese Arbeit basiert . . . . .	160
C.2	Sonstige Publikationen . . . . .	160
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>161</b>
	<b>Erklärung</b>	<b>179</b>

## Danksagung

In der Zeit des Entstehens dieser Arbeit haben mich viele Menschen begleitet, die einen Anteil am Entstehen dieser Arbeit haben. Ihnen möchte ich an dieser Stelle ganz herzlich sagen:

### **Danke schön!!**

Zunächst einmal möchte ich mich bei meinem Doktorvater Eckart Hasselbrink bedanken, der mir die Realisierung eines umfangreichen experimentellen Projekts von Anfang an in großer gestalterischer Freiheit ermöglicht hat.

Bei Herrn Ernst-Peter Röth möchte ich mich für das kritische Lesen dieser Arbeit ganz herzlich bedanken. Für Ideen zur Gestaltung des experimentellen Aufbaus und zur Interpretation der Ergebnisse, die kritische Betrachtung von Teilen dieser Arbeit und das Zurverfügungstellen von Programmen und Ergebnissen danke ich Rafael Bautista, Detlef Diesing, Nils Hartmann, Kurt W. Kolasinski, Peter Kratzer, Hermann Nienhaus, André Peremans, Sung Sakong, Holger Somnitz und Karl-Georg Tschersich.

Für das Anlernen in Sachen SFG-Spektroskopie und Umgang mit IR- und Kurzpulslasern bin ich Sylvie Roke (damals an der »Universität Leiden«) zu großem Dank verpflichtet, ebenso Ellen Backus, mit der zusammen ich die RAIRS-Experimente durchgeführt habe. Mischa Bonn danke ich dafür, dass er dies ermöglicht hat, und darüber hinaus für die Übernahme des Koreferats dieser Arbeit.

Für die stete Unterstützung in technischen, handwerklichen, logistischen und organisatorischen Dingen danke ich Wilhelm Brandhoff, Wilhelm Dettmer, Elke Normann und Hans Vanheiden ganz herzlich. Auch den Werkstattmitarbeitern der physikalischen Chemie, Dirk Gründer, Jürgen Leistikow, Fritz Stricker, und den Mitarbeitern der Werkstätten für Optik und Feinmechanik danke ich für die schnelle und präzise Bearbeitung meiner zahlreichen Aufträge.

Meiner Projektkollegin Xu Han (und »Ex-Diplomandin«) möchte ich herzlich danken für Mithilfe und Ideen bei den Experimenten und deren Interpretation. Für ein Stück gemeinsamen Weges während der Promotion (Gestaltung von SFG-Mitarbeiterworkshops, die SFB-Mitarbeiterkaffeerunde, ZfH-Fortbildungen) danke ich Dagmar Thien ebenso herzlich.

Generell allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Hasselbrink und des SFB 616 möchte ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, den Erfahrungsaustausch und die gute Zusammenarbeit danken.

Mein ganz besonderer Dank gilt auch meinen Eltern, die mir durch ihre Unterstützung das Studium erst ermöglicht haben und mir auch während meiner Arbeit an dieser Dissertation stets zur Seite gestanden haben.

Und nicht zuletzt sei mein Dank auch all jenen versichert, die ich vergessen habe aufzuführen, die aber dennoch einen Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben - welcher Art er auch immer gewesen sein mag.

# 1 Einleitung

Katalytische Prozesse an Festkörperoberflächen sind mittlerweile zum festen Bestandteil des alltäglichen Lebens geworden – sei es bei der katalytischen Zersetzung unvollständiger Verbrennungsprodukte von Ottomotoren (»Abgaskatalysator«) oder bei der großtechnischen Ammoniaksynthese. Viele derartige Prozesse laufen bei erhöhten Temperaturen ab, bei denen ein kleiner, aber dennoch nicht vernachlässigbarer Anteil der beteiligten Gasmoleküle – sei es in der Gasphase oder als Adsorbat – in einem schwingungsangeregten Zustand vorliegt.

Die Rolle schwingungsangeregter Adsorbatmoleküle bei solchen Oberflächenreaktionen ist allerdings noch weitgehend ungeklärt. Insbesondere die Frage, ob die Anregung bestimmter Molekülschwingungen die Wahrscheinlichkeit beispielsweise eines Bindungsbruchs erhöht, ist noch zu beantworten. Als Antworten auf die umgekehrte Frage, nämlich ob schwingungsangeregte Gasmoleküle bei Oberflächenkontakt eine erhöhte Reaktivität aufweisen können, wurden dagegen bereits Beispiele gefunden (wie die Zersetzung von Methan auf Ni(100): Juurlink u. a., 1999; Schmid u. a., 2003).

Ein auf einer Festkörperoberfläche bereits adsorbiertes Molekül kann, anders als das angeregte Gasphasenmolekül, mit dem Festkörper Energie austauschen, also beispielsweise Schwingungsenergie an diesen abgeben oder von dort auch Energie aufnehmen (beispielsweise über elektronische Anregung oder im Rahmen der Ausbildung eines thermischen Gleichgewichts). Bei starker Akkumulation von Energie in der Oberfläche-Adsorbat-Bindung kann es dann zum Bindungsbruch kommen (thermische Desorption oder Desorption nach elektronischer Anregung).

Man kann sich ein Oberfläche-Adsorbat-System also vorstellen als ein System verschiedener Energiereservoirs, die miteinander in Verbindung stehen (Abbildung 1.1). Die Charakteristika dieser Reservoirs und auch ihre Besetzung lassen sich mithilfe spektroskopischer Verfahren untersuchen. Experimente zur Untersuchung des Energieflusses zwischen den Reservoirs stören gezielt den Gleichgewichtszustand des Systems durch einen plötzlichen Energieeintrag in eines der Reservoirs (sog. Anrege-Abfrage- oder »Pump-Probe-Experimente«). Sie beobachten die Reaktion des Systems, beispielsweise durch Verfolgung des Energieinhalts eines oder mehrerer Reservoirs durch zeitauflösende Spektroskopie oder durch Messung der Veränderung des Systems selbst (wie Photodesorption

durch Massenspektrometrie der desorbierten Moleküle, Veränderung der Kristallstruktur des Substrats durch zeitaufgelöste Beugungsexperimente, Nachweis entstandener heißer Elektronen im Substrat mithilfe von Schottky-Dioden usw.).

Die Wichtigkeit der Aufklärung dieser Energiedissipationsprozesse manifestiert sich in der Existenz von Projektverbünden wie dem Sonderforschungsbereich 616 der Deutschen Forschungsgemeinschaft mit dem Titel »Energiedissipation an Oberflächen«. Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des Projekts B4 dieses Sonderforschungsbereiches.

Die folgenden Ausführungen beleuchten dabei vor allem die Rolle der internen Schwingungsanregung des Adsorbatmoleküls »Kohlenstoffmonoxid« (CO) auf einer Siliziumoberfläche und ihren Energieaustausch mit anderen Reservoiren. Als Molekül mit großem Dipolmoment und guter Reaktivität mit diversen Substraten stellt das Adsorbat CO quasi die »Drosophila« der Molekülspektroskopie dar. Seine Schwingungs- und Energietransferdynamik wurde auf metallischen und isolierenden Substraten bereits eingehend untersucht; zu seinem Verhalten auf Halbleitermaterialien besteht dagegen noch eine Erkenntnislücke, die es zu füllen gilt. Eine Ergänzung der bestehenden Untersuchungen um das Verhalten auf einem Halbleitersubstrat wird schließlich eine umfassende Beurteilung des Energieaustauschverhaltens dieses Adsorbatmoleküls mit Festkörpersubstraten erlauben. Diese Arbeit leistet dazu einen Beitrag.

Die hier vorgestellten Untersuchungen beschäftigen sich mit zwei Richtungen des Energieflusses: Der Dissipation der Energie der internen Streckschwingung ins Substrat nach resonanter IR-Laseranregung (Anregungspfeil Nr. 1 in Abbildung 1.1) und der Anregung von internen Schwingungen des Adsorbats durch im Substrat erzeugte »heiße Ladungsträger« (Elektron-Loch-Paare, Anregungspfeil Nr. 2 in Abbildung 1.1).

Nach einer Beschreibung der verwendeten Spektroskopiemethoden, der Eigenschaften des Adsorbats und des Substrats werde ich den experimentellen Aufbau und die verwendeten Methoden beschreiben. Daran anschließend werde ich die Ergebnisse der Experimente präsentieren und diskutieren, die teilweise in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Mischa Bonn (damals »Universität Leiden (NL)«) entstanden sind. Den Schluss der Arbeit (Anhang) bildet ein detailliertes Verzeichnis der verwendeten Materialien und ihrer Spezifikationen.



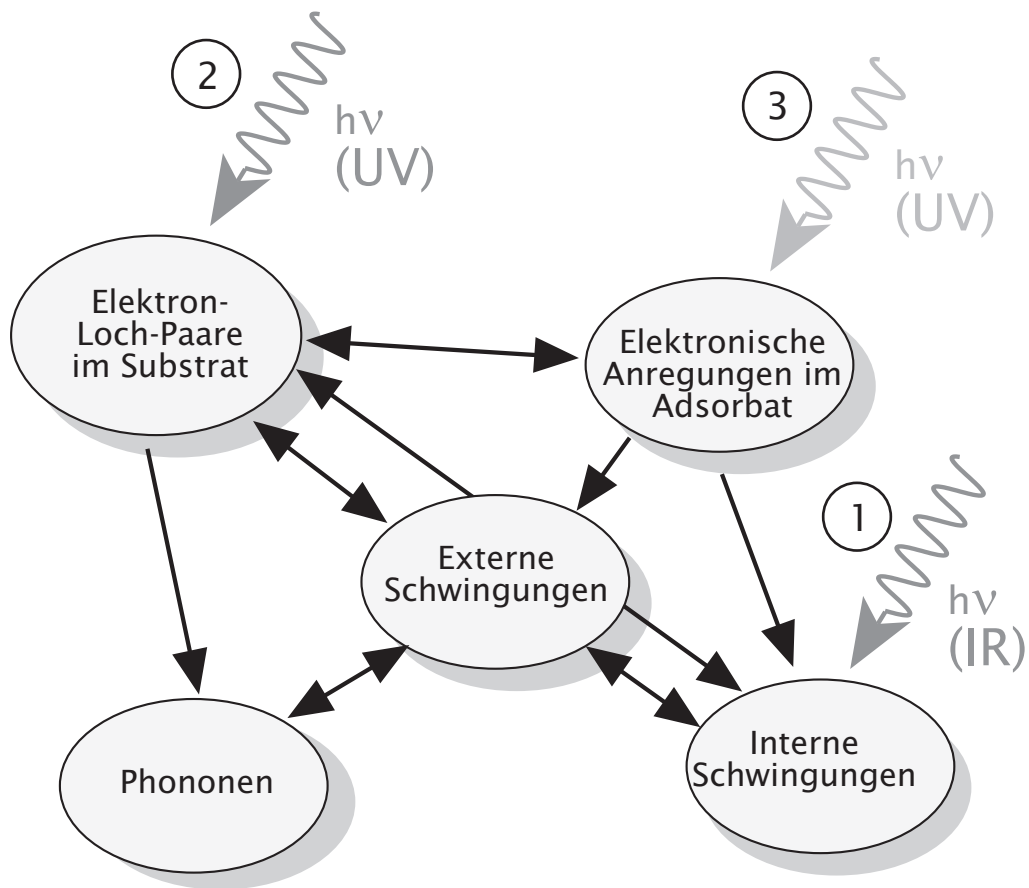


Abbildung 1.1: Energiereservoirs, die am Energiefluss in einem Oberfläche-Adsorbat-System beteiligt sind, und ihre Wechselwirkung. Zusätzlich sind drei Möglichkeiten eingezeichnet, durch Lichteinstrahlung in das System Energie einzutragen und ihre Dissipation zu verfolgen: 1) Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren im Substrat durch hochenergetisches UV-Licht, 2) Anregung einer adsorbatinternen Schwingung durch resonantes IR-Licht, 3) Elektronische Anregung des Adsorbats durch Einstrahlung resonanten UV-Lichts (siehe dazu Abschnitt 5.6).



## 2 Grundlagen

### 2.1 Schwingungsspektroskopie

#### 2.1.1 Optische Nomenklatur

Der folgende Abschnitt fasst die zur Beschreibung optischer Strahlengänge verwendete Nomenklatur zusammen:

Trifft eine Lichtwelle senkrecht auf eine (isotrope) Oberfläche, so ist die Polarisation des Lichts ohne Bedeutung. Sobald sie jedoch in einem von der Oberflächennormalen verschiedenen Winkel ( $\alpha < 90^\circ$ ) einfällt, müssen die Polarisatoneigenschaften des einfallenden Lichts berücksichtigt werden.

Um die Polarisation des Lichts beim Einfall auf eine Oberfläche anzugeben, bedient man sich der *Einfallsebene*, die vom Ausbreitungsvektor (*Poynting*-Vektor) der Lichtwelle und der Oberflächennormalen aufgespannt wird. Den Polarisationsstyp beim Einfall auf die Oberfläche klassifiziert man anschließend traditionell nach der Ausrichtung von Einfallsebene und Polarisationssebene (aufgespannt von *Poynting*-Vektor und magnetischem Feldvektor<sup>1</sup>) des einfallenden Lichts. Sind beide parallel ausgerichtet, steht der elektrische Feldvektor senkrecht zur Einfallsebene und man spricht von *s*-polarisiertem Licht. Im Falle von senkrechter Ausrichtung von Polarisationssebene und Einfallsebene und daher in der Einfallsebene liegendem elektrischem Feldvektor wird das Licht als *p*-polarisiert bezeichnet. Diese Verhältnisse sind in Abbildung 2.1 dargestellt.

Bei mehreren einfallenden Lichtstrahlen muss die Polarisation für jede beteiligte Lichtwelle angegeben werden. Vereinbarungsgemäß gibt man sie dabei geordnet nach zunehmender Wellenlänge an. Im Falle der Summenfrequenzspektroskopie (drei Lichtstrahlen: z. B. blaues Licht, grünes Licht, IR-Licht; nähere Beschreibung in Abschnitt 2.1.3) würde daher beispielsweise die Kombination »sps« *s*-polarisiertes blaues Licht (erster Buchstabe, kleinste Wellenlänge), *p*-polarisiertes grünes Licht und wiederum *s*-polarisiertes IR-Licht beschreiben.

Bei einigen Experimenten in dieser Arbeit wurde das Summenfrequenzlicht ohne Polarisationsselektion detektiert. Abweichend von der oben beschriebenen Konvention wird in dieser Arbeit diese »Polarisation« als »u« (für »unpolarisiert«) bezeichnet.

---

<sup>1</sup> Diese Definition ist historisch begründet (Paul, 2003).

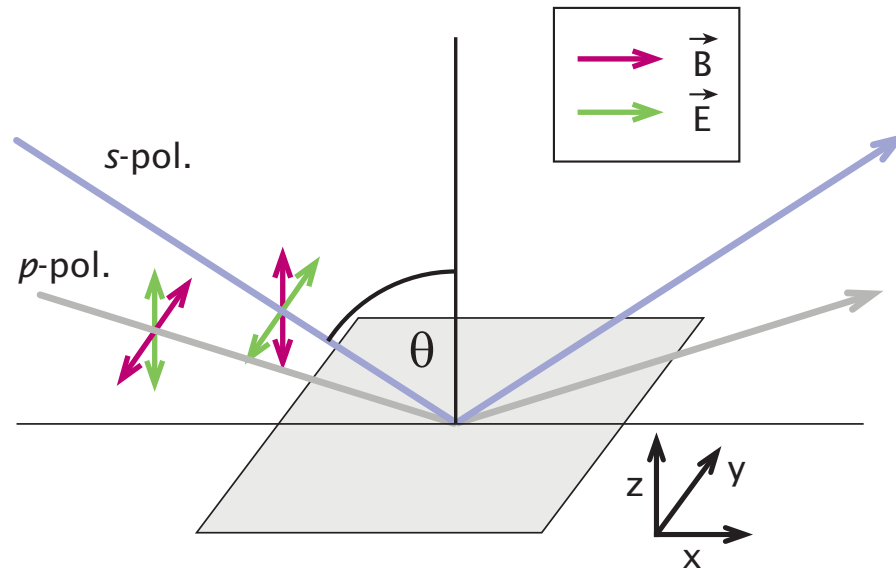


Abbildung 2.1: Ausrichtung der Feldvektoren von polarisiertem Licht an einer Oberfläche. Gezeichnet sind die Poynting-Vektoren sowie Richtungen von elektrischem ( $E$ ) und magnetischem ( $B$ ) Feldvektor für  $s$ - und  $p$ -polarisierte Lichtstrahlen, die in einem Winkel  $\theta$  zur Oberflächennormalen auf die Oberfläche treffen.

---

### 2.1.2 IR-Spektroskopie an Oberflächen (RAIRS)

Die RAIRS-Spektroskopie (**reflection absorption infrared spectroscopy**) benutzt die IR-Lichtabsorption eines Oszillators, um dessen schwingungsspektroskopische Eigenschaften zu untersuchen. Entscheidend ist dabei die Wechselwirkung des eingestrahlten elektromagnetischen Feldes (IR-Licht) mit dem Dipolmoment eines Adsorbats. Prinzipiell sind bei der IR-Spektroskopie an Oberflächen drei Geometrien möglich:

- Externe Reflexion: Bei opaken bzw. stark lichtabsorbierenden Substraten (z. B. Metallen) ist dies die einzig mögliche Variante. Die oberflächennormale elektrische Feldkomponente an der Oberfläche (Vakuumseite) hat hier eine ähnliche Größenordnung wie das einfallende elektrische Feld, während die oberflächenparallele Komponente sehr klein ist. Oberflächenparallele Komponenten des oszillierenden Dipols können daher nur schlecht oder nicht untersucht werden.
- (Mehrfache) interne Reflexion ist nur möglich bei wenig IR-absorbierenden Substraten (z. B. Halbleitern und ionischen Festkörpern). Wichtig ist hier die evaneszierende Feldkomponente für die Wechselwirkung mit Adsorbaten. Ihre elektrischen Feldkomponenten in allen Richtungen sind ver-

gleichbar; daher können alle Komponenten des oszillierenden Dipols (des Adsorbats) mit gleicher Sensitivität untersucht werden.

- Transmission.

Bei unseren Untersuchungen wurde aufgrund experimenteller Gegebenheiten die *externe Reflektion* verwendet. Daher wird sich die folgende Betrachtung auf die externe Reflektion beschränken. Bei Halbleitern ist diese Geometrie insbesondere dann auch die Geometrie der Wahl, wenn in dem zu untersuchenden Wellenlängenbereich eine gewisse Lichtabsorption im Substrat stattfindet und bei Transmissionsexperimenten der eingestrahlte IR-Lichtstrahl zu stark abgeschwächt würde.

Für aufrecht stehende Adsorbate<sup>2</sup> ist im Wesentlichen die Komponente des elektrischen Feldes in  $z$ -Richtung von Bedeutung. Sie ergibt sich aus den *Fresnelschen Gleichungen*:

$$E_y^{\text{vacuum}}(z = 0) = \left[ 1 - \frac{\tilde{\epsilon} \cos \theta - \sqrt{\tilde{\epsilon} - \sin^2 \theta}}{\tilde{\epsilon} \cos \theta + \sqrt{\tilde{\epsilon} - \sin^2 \theta}} \right] (\cos \theta E^0) . \quad (2.1)$$

Wie man der Gleichung entnehmen kann, wird  $E_z^{\text{vacuum}}$  für große Winkel  $\theta$ , das heißt bei streifendem Einfall, besonders groß.

Ist eine Oberfläche nun von einem Adsorbat bedeckt, ändert sich dadurch die Reflektivität dieser Oberfläche. Beschrieben werden kann dies durch das *Dreischichtenmodell* von Francis, Ellison und Greenler,<sup>3</sup> das die Oberfläche so behandelt, als würde sie aus drei scharf getrennten Schichten bestehen:

- Dem Substrat, beschrieben durch die dielektrische Funktion des Festkörpers,
- Der Adsorbatschicht, beschrieben durch seine dielektrische Funktion  $\tilde{\epsilon}$  und seine »effektive Dichte«  $d$ , und
- Dem Vakuum.

Die mathematische Betrachtung unterscheidet sich, abhängig von der Geometrie des Experiments (interne oder externe Reflektion) und der Polarisationsrichtung des IR-Lichts. Für  $p$ -polarisiertes Licht in externer Reflektion erhält man für die Lichtschwächung

$$\left[ \frac{\Delta R}{R} \right]_{p\text{-pol}} = 8\pi \tilde{\nu} \sqrt{\epsilon^v} d_y \cos \theta \operatorname{Im} \left[ \frac{(\tilde{\epsilon}_x^m - \tilde{\epsilon}_x) d_x - \left( \frac{\tilde{\epsilon}_x^m}{\tilde{\epsilon}_z} d_z - \frac{\tilde{\epsilon}_x}{\tilde{\epsilon}_z^m} d_x \right) \epsilon^v \sin^2 \theta}{(\tilde{\epsilon}_x^m - \epsilon^v) - \left( \frac{\tilde{\epsilon}_x^m}{\epsilon^v} - \frac{\epsilon^v}{\tilde{\epsilon}_z^m} \right) \epsilon^v \sin^2 \theta} \right] \quad (2.2)$$

<sup>2</sup> Das heißt: Adsorbate mit einem Dipolmoment parallel zur Oberflächennormalen.

<sup>3</sup> Eine Zusammenfassung mit Literaturverweisen findet sich bei Chabal (1988)

( $\tilde{\epsilon}^m$  bezeichnet Dielektrizitätskonstanten des Substrats,  $\epsilon^v$  des Adsorbats). Vereinfacht man diese Formel für einen adsorbierten Monolayer (schwacher Absorber mit  $\epsilon^v \approx 1$ ) und ein isotropes Metallsubstrat, so erhält man daraus

$$\left[ \frac{\Delta R}{R} \right]_{\text{p-pol}} = 8\pi \tilde{\nu} \sqrt{\epsilon^v} \text{Im} \left[ \frac{-\frac{\epsilon^v}{\tilde{\epsilon}_z} d_z \sin^2 \theta + \frac{\epsilon^v - \tilde{\epsilon}_x}{\tilde{\epsilon}^m} d_x}{\cos \theta \left( 1 - \frac{\epsilon^v}{\tilde{\epsilon}^m} \tan^2 \theta \right)} \right]. \quad (2.3)$$

Für schwach absorbierende Halbleitersubstrate wie Silizium ist  $\tilde{\epsilon}^m$  komplex. Das hat für große Einfallswinkel  $\theta$  (z. B.  $80^\circ < \theta < 87^\circ$ ) zur Folge, dass  $\Delta R$  ebenso wie  $\Delta R/R$  negativ wird.

## 2.1.3 Summenfrequenzerzeugungsspektroskopie

### 2.1.3.1 Theorie

Wechselwirkt Licht mit Materie, so erzeugt sein elektrisches Feld  $E$  eine Polarisation  $P$  des elektrischen Feldes der dortigen Elektronen. Bei kleinen Lichtintensitäten kann sie als proportional zum externen elektrischen Feld beschrieben werden (*lineare Näherung*):

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (2.4)$$

(mit  $\epsilon_0$  = Dielektrizitätskonstante des Vakuums,  $\chi$  = Suszeptibilität). Erreicht die elektrische Feldstärke jedoch die Größenordnung des intramolekularen Feldes, bricht diese Näherung zusammen. Die Polarisation wird dann besser durch Entwicklung einer Potenzreihe beschrieben

$$\vec{P} = \epsilon_0 \left( \chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E}^2 + \chi^{(3)} \vec{E}^3 + \dots \right) \quad (2.5)$$

mit den nichtlinearen Suszeptibilitäten  $\chi^{(n)}$  (tensorielle Größen der Ordnung  $n$ ). Werden zwei einfallende Wellen unterschiedlicher Frequenz ( $\omega_1$  und  $\omega_2$ ) mit den Poynting-Vektoren  $\vec{E}_{0,1}$  und  $\vec{E}_{0,2}$  betrachtet, so entsteht für den Term zweiter Ordnung der Ausdruck

$$\vec{P}^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \left( \vec{E}_{0,1} \cos(\omega_1 t) + \vec{E}_{0,2} \cos(\omega_2 t) \right)^2 \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} &= \epsilon_0 \chi^{(2)} \left( \frac{1}{2} \vec{E}_{0,1}^2 + \frac{1}{2} \vec{E}_{0,2}^2 \right. \\ &\quad + \frac{1}{2} \vec{E}_{0,1}^2 \cos(2\omega_1 t) + \frac{1}{2} \vec{E}_{0,2}^2 \cos(2\omega_2 t) \quad (\text{SHG}) \\ &\quad + \vec{E}_{0,1} \vec{E}_{0,2} \cos(\omega_1 + \omega_2) t \quad (\text{SFG}) \\ &\quad \left. + \vec{E}_{0,1} \vec{E}_{0,2} \cos(\omega_1 - \omega_2) t \right) \quad (\text{DFG}) \end{aligned} \quad (2.7)$$

Es ergeben sich dabei Komponenten der Polarisierung, die mit der doppelten Frequenz der externen Felder (Erzeugung der zweiten Harmonischen, SHG) sowie mit der Summe und Differenz ihrer Frequenzen schwingen, was den Phänomenen der *Summenfrequenzerzeugung* (SFG) und *Differenzfrequenzerzeugung* (DFG) entspricht. Bleibt die Zeitabhängigkeit unberücksichtigt, lässt sich der SFG-Term der nichtlinearen Polarisation zweiter Ordnung schreiben als

$$\vec{P}^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}_{0,1} \vec{E}_{0,2} . \quad (2.8)$$

Es ergibt sich also eine jeweils lineare Abhängigkeit der Polarisation von jeder der beiden eingestrahnten Wellen.

Nun betrachtet man diese Gleichung für dasselbe zentrosymmetrische<sup>4</sup> System nach räumlicher Inversion:

$$\begin{aligned} -\vec{P}^{(2)} &= \epsilon_0 \chi^{(2)} (-\vec{E}_{0,1}) (-\vec{E}_{0,2}) \\ &= \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}_{0,1} \vec{E}_{0,2} . \end{aligned} \quad (2.9)$$

Diese Gleichung ist gleichzeitig mit Gleichung 2.8 nur dann erfüllbar, wenn  $\chi^{(2)} = 0$  ist. Demnach können zentrosymmetrische Systeme keine nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung besitzen. Sie kann daher nur in Festkörpern mit nichtzentrosymmetrischem Kristallgitter (beispielsweise Kaliumdihydrogenphosphat (KDP\*) oder  $\beta$ -Bariumborat (BBO)) oder an Grenz- und Oberflächen auftreten.

Bei der Einstrahlung intensiven Lichts auf Ober- oder Grenzflächen oder in nichtzentrosymmetrische Kristalle können prinzipiell alle diese Prozesse stattfinden. Wegen ihrer besonderen Eignung für die Schwingungsspektroskopie (Shen, 1989) wird sich die folgende Betrachtung jedoch auf den Summenfrequenzerzeugungsprozess beschränken.

Beschreibt man den SFG-Prozess in der Nomenklatur der »klassischen« Schwingungsspektroskopie (IR- und Raman-Spektroskopie), so lässt er sich darstellen als kohärenten Prozess, der zusammengesetzt ist aus einem IR-Schwingungsübergang vom Zustand  $\nu = 0$  zum Zustand  $\nu = 1$  und einem Raman-Übergang in einen höher liegenden virtuellen Zustand. Die Energie dieses Zustands wird in Form *eines* neuen Photons abgegeben (siehe auch Abbildung 2.2). Das neu entstandene Photon erhält die Summe der Impulse der beiden Photonen, aus denen es gebildet wurde. Die Ausbreitungsrichtung des erzeugten Summenfrequenzlichts ist daher bestimmt durch die Einfallsrichtungen der beiden ursprünglichen Photonen und deren Energieverhältnis (Vektorsumme der

<sup>4</sup> Das Vorzeichen von  $\chi^{(2)}$  ändert sich demnach nicht.

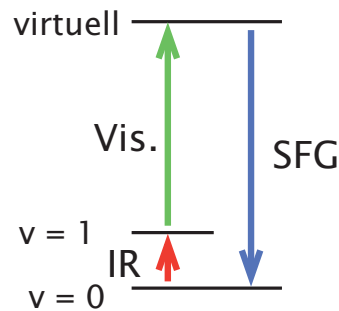


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des SFG-Prozesses als kohärente IR- und Raman-Übergänge.

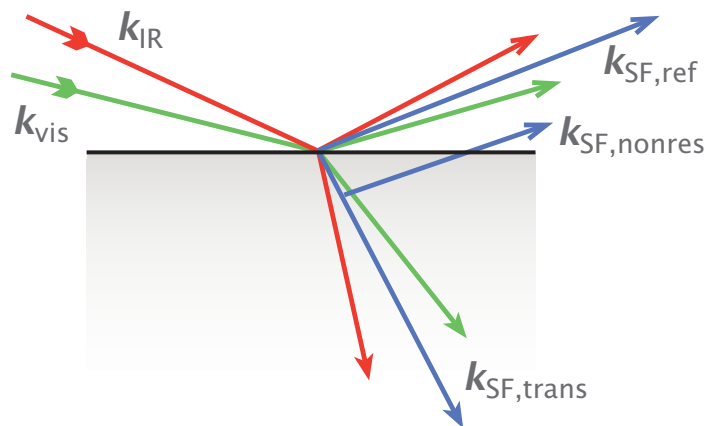


Abbildung 2.3: Einfallende Lichtstrahlen und erzeugtes Summenfrequenzlicht an einer Oberfläche. Man erkennt die Ausbreitungsvektoren der einfallenden Strahlen  $k_{\text{IR}}$  und  $k_{\text{vis}}$  sowie des SF-Lichts  $k_{\text{SF,ref}}$  in Reflektions- und  $k_{\text{SF,trans}}$  in Transmissionsgeometrie. Das Substrat kann außerdem zum Summenfrequenzsignal einen sog. *nichtresonanten* Anteil beitragen ( $k_{\text{SF,nonres}}$ ).

Photonenimpulse; siehe auch Abbildung 2.3). Wichtig ist an dieser Stelle, dass der IR- und der Raman-Übergang simultan stattfinden; Moleküle, die sich bereits im Zustand  $v = 1$  befinden, tragen also nicht zum Summenfrequenzsignal bei.

Für das entstandene SF-Licht kommen prinzipiell zwei Ausbreitungsrichtungen in Frage:

- Es kann in Reflektionsgeometrie von der Oberfläche abgestrahlt werden.
- Transparente Festkörper werden durchstrahlt.

Beides ist ebenfalls in Abbildung 2.3 zu sehen.

Die Effizienz nichtlinearer optischer Prozesse wie der Summenfrequenzerzeugung nimmt immer dann stark zu, wenn einer oder mehrere der beteiligten



Anregungsschritte in Resonanz mit einem möglichen Anregungsfreiheitsgrad des Systems sind (elektronisch, vibratorisch etc.). Zur Entstehung von Summenfrequenzlicht an Ober- und Grenzflächen können daher verschiedene Quellen beitragen:

- Verschiedene Schwingungsfreiheitsgrade von Oberflächenadsorbaten ( $\chi_v$ )
- Adsorbat-Substrat-Schwingungen ( $\chi_{\text{int}}$ )
- Substratschwingungen
- elektronische Anregungen im Substrat
- elektronische Anregungen im Adsorbat

Diese verschiedenen Beiträge summieren sich zur Gesamtintensität, die sich aus den Suszeptibilitäten  $\chi$  und den lokalen Feldstärken  $K$  zusammensetzt:

$$I \propto \left| \sum_{ijk} \left( K_{\text{eff},ijk} \chi_{\text{eff},ijk}(\theta) + \sum_v K_{v,ijk} \chi_{v,ijk} \right) \right|^2. \quad (2.10)$$

Die effektive Suszeptibilität  $\chi_{\text{eff},ijk}(\theta)$  des Substrats ergibt sich aus der Suszeptibilität des unbedeckten Substrats  $\chi_{\text{sub},ijk}$ , korrigiert um die Änderung durch die Adsorbate  $\chi_{\text{int},ijk}(\theta)$ :

$$\chi_{\text{eff},ijk}(\theta) = \chi_{\text{sub},ijk} + \chi_{\text{int},ijk}(\theta). \quad (2.11)$$

Die Suszeptibilitäten  $\chi_{v,ijk}$  liefern den Beitrag der Adsorbatschwingungen selbst. Bei schwingungsspektroskopischen Experimenten wird üblicherweise nur die Frequenz des IR-Lichts in kleinen Bereichen verändert, in denen die Antwort des Substrats konstant bleibt. Dieser Beitrag wird daher häufig als *nichtresonant* bezeichnet. Eine Resonanz des sichtbaren Lichtstrahls mit einem elektronischen Übergang kann ebenfalls zu einem intensiven (und bezüglich des IR-Lichts) »nichtresonanten« Signal führen, wie beispielsweise im Falle einer Goldoberfläche (Le Rille u. a., 1997). Das sollte bei der Auswahl der Wellenlänge des sichtbaren Lichtstrahls berücksichtigt werden.

Durch Änderung der Polarisationsrichtung der einfallenden Lichtwellen kann die Orientierung von oberflächenadsorbierten Molekülen untersucht werden. Dazu muss ein Zusammenhang hergestellt werden zwischen den nichtlinearen optischen Eigenschaften eines Moleküls und seiner Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$ , die sich aus der makroskopischen Polarisierbarkeit  $\chi$  und der Molekülzahl pro Fläche  $N$  ergibt als

$$\langle \beta \rangle = \frac{\chi}{N}. \quad (2.12)$$

Um die Hyperpolarisierbarkeit vom Koordinatensystem  $abc$  des Moleküls zu überführen ins Koordinatensystem  $ijk$  der Oberfläche, bedarf es einiger Annahmen bezüglich Orientierungsverteilung, Vernachlässigbarkeit zwischenmolekularer Wechselwirkungen etc., deren genauere Betrachtung hier jedoch zu weit führen würde.

Erweitert man Gleichung 2.10 um die Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$ , so erhält man

$$I(\omega_{\text{SF}}) \propto \left| \sum_{ijk} K_{\text{eff},ijk} \chi_{\text{eff},ijk}(\theta) + N \sum_v K_{v,ijk} \langle \beta_{v,ijk} \rangle \right|^2. \quad (2.13)$$

Die Hyperpolarisierbarkeit  $\beta_{v,ijk}$  der Adsorbate selbst kann weiter zerlegt werden:

$$\beta_{v,ijk} = \frac{\alpha_{v,ij} \mu_{v,k}}{\omega_{\text{IR}} - \omega_v + i\Gamma_v}. \quad (2.14)$$

$\omega_{\text{IR}}$  gibt die Frequenz des eingestrahnten IR-Lichts an,  $\omega_v$  die Frequenz des beobachteten Schwingungsübergangs und  $\Gamma_v$  seine Linienbreite. In der Gleichung enthalten ist das Produkt der IR- und Raman-Übergangsdipolmomente  $\mu_{v,k}$  und  $\alpha_{v,ij}$ . Diese Größen müssen also beide größer als null sein, wenn eine Schwingung SFG-aktiv sein soll. In diesem Zusammenhang lässt sich auch leicht die Spezifität des SFG-Prozesses für nichtzentrosymmetrische Umgebungen verstehen: In einer zentrosymmetrischen Umgebung ist laut Gruppentheorie entweder  $\alpha$  oder  $\mu$  null; d. h., Übergänge sind entweder IR- oder Raman-aktiv, nicht aber beides gleichzeitig.

Setzt man Gleichung 2.14 in Gleichung 2.13 ein, so erhält man den Ausdruck

$$I(\omega_{\text{SF}}) \propto \left| \sum_{ijk} K_{\text{eff},ijk} \chi_{\text{eff},ijk}(\theta) + N \sum_v K_{v,ijk} \frac{\alpha_{v,ij} \mu_{v,k}}{\omega_{\text{IR}} - \omega_v + i\Gamma_v} \right|^2. \quad (2.15)$$

Dieser Ausdruck weist eine gewisse Ähnlichkeit mit der allgemeinen Lorentz-Funktion

$$\mathcal{Y} = \mathcal{Y}_0 + \frac{A}{(\mathcal{X} - \mathcal{X}_0)^2 + B} \quad (2.16)$$

auf. Daher ist, wenn man inhomogene Effekte und experimentelle Details außer Acht lässt, für die Linie einer einzelnen Resonanz im SFG-Spektrum eine Lorentz-Form zu erwarten, solange das nichtresonante Signal hinreichend klein bzw. mit dem resonanten SFG-Signal in Phase ist. Falls andere Phasenlagen vorliegen, sind verzerrte Linienformen die Folge (siehe dazu beispielsweise Vidal u. Tadjeddine, 2005, Abbildung 3).

Da das erzeugte SFG-Signal aufgrund des Vorhandenseins von  $N$  in den Gleichungen 2.13 und 2.14 abhängig von der Oberflächenbedeckung ist, lässt sich

dessen Intensität prinzipiell auch zur Ermittlung einer Oberflächenbedeckung einsetzen. Bei der Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen Signalintensität und Bedeckung ist jedoch Vorsicht geboten:

- Die Suszeptibilität  $\chi_{\text{int},ijk}$  ist abhängig von der Oberflächenbedeckung. Diese Abhängigkeit muss nicht zwangsläufig linear sein.
- Die Phasenlage der Signale zueinander kann sich mit der Bedeckung  $\phi$  ändern, was die messbare Intensität durch Interferenz beeinflussen kann.
- Das Verhältnis der resonanten Signale zum nichtresonanten Hintergrund ändert sich.
- Falls sich bei teilbedeckten Oberflächen die Ausrichtung der adsorbierten Moleküle relativ zur Oberfläche ändert, hat das einen Einfluss auf die Kopplung des Dipolmoments mit dem elektromagnetischen Feld des IR-Lichts und damit auf die Lichtintensität.
- Bei elektrochemischen Experimenten kann das elektrochemische Potential einen Einfluss auf das nichtresonante Substratsignal haben.

Daher sollte, wenn Summenfrequenzerzeugung zur Ermittlung einer Oberflächenbedeckung verwendet wird, möglichst mit einem anderen Verfahren vorher eine Kalibrierung durchgeführt werden.

Zur weiteren Lektüre bezüglich des Verfahrens der Summenfrequenzerzeugungsspektroskopie seien die Übersichtsartikel von Buck u. Himmelhaus (2001) und Lambert u. a. (2005) sowie die dort genannten Referenzen empfohlen.

### 2.1.3.2 Technische Realisierung

Wie bereits im letzten Abschnitt beschrieben, steht und fällt die Effizienz des SFG-Prozesses und damit die Leistungsfähigkeit der Summenfrequenzerzeugungsspektroskopie mit der Intensität der verwendeten Lichtstrahlen. Während die Erzeugung hochintensiven sichtbaren Lichts fester Frequenz seit langem gut beherrscht wird, stellte die Erzeugung von intensivem, hinreichend schmalbandigem und dabei durchstimmbarem IR-Licht lange Zeit ein Problem dar. Die verwendbaren Lichtquellen sind durchweg gepulster Natur mit Pulsdauern im Bereich von Nanosekunden und weniger. Für die Erzeugung der bei der SFG-Schwingungsspektroskopie für den IR-Übergang notwendigen mittleren Infrarotstrahlung (»MIR«) kommen prinzipiell folgende Typen von Lasern in Betracht oder sind bereits verwendet worden:

- CO<sub>2</sub>-Laser
- Farbstofflaser mit anschließender Raman-Frequenzverschiebung
- Farbstofflaser mit anschließender Differenzfrequenzerzeugung
- Optisch-parametrische Oszillatoren (OPO) mit anschließender Differenzfrequenzerzeugung
- Freie-Elektronen-Laser (FEL).

Der CO<sub>2</sub>-Laser ist im Wesentlichen aus historischen Gründen interessant, da für das erste veröffentlichte Summenfrequenzerzeugungsspektroskopieexperiment von Zhu u. a. (1987) ein solcher eingesetzt wurde. In der Anfangszeit der Summenfrequenzerzeugungsspektroskopie kamen häufig noch Nanosekundenlaser, wie beispielsweise gütegeschaltete Nd:YAG-Laser, zum Einsatz, mit denen zum einen der sichtbare Lichtpuls (»upconversion pulse«) und zum anderen mittels einer Ramanzelle durchstimmbares Infrarotlicht erzeugt wurde (Rabinowitz u. a., 1986; Yeganeh u. a., 1995).

Bevor OPOs in größerem Maßstab kommerziell verfügbar wurden, war die Kombination aus Farbstofflaser und Differenzfrequenzerzeugung in einem nachgeschalteten nichtlinearen optischen Kristall eine beliebte Quelle für hochintensives mittleres IR-Licht (beispielsweise Guyot-Sionnest u. a., 1990b). Problematisch bei diesem System ist allerdings die Langzeitstabilität, da Laserfarbstoffe im Dauerbetrieb zur Zersetzung neigen und regelmäßig gewechselt werden müssen.

Mit diesem Nachteil sind optisch-parametrische Oszillatoren und Verstärker (OPO/OPA) nicht behaftet, da sie ausschließlich nichtlineare optische Effekte in nichtzentrosymmetrischen Kristallen zur Strahlungserzeugung nutzen. Die technische Komplexität solcher Systeme ist allerdings deutlich höher. Sie haben sich jedoch zur Erzeugung des durchstimmbaren IR-Lichts weitgehend durchgesetzt.

Freie-Elektronen-Laser (FELs) sind ebenfalls in der Lage, über sehr weite Bereiche durchstimmbares IR-Licht zu erzeugen. Sie erzeugen in der Regel Pulse im Pikosekundenbereich, die allerdings recht breitbandig sind. Etwas problematisch ist die zeitliche Struktur eines FEL-Strahls: Sie besteht aus Makropulsen, die sich jeweils aus einer größeren Zahl von schnell aufeinander folgenden Mikropulsen zusammensetzen. Die zeitliche Synchronisation mit dem zusätzlich erforderlichen optischen Laser für den sichtbaren Lichtpuls gestaltet sich außerdem häufig schwierig. Sie haben jedoch den Vorteil, auch in Wellenlängenberei-

chen ausreichend Leistung zu liefern, die mit OPOs schwierig zu erreichen sind (Williams u. a., 1999).

Tabelle 2.1 führt exemplarisch einige für die SFG-Spektroskopie verwendete Laser mit ihren charakteristischen Daten auf.

Die heute verwendeten SFG-Spektroskopieaufbauten lassen sich in zwei Kategorien einteilen:

1. Pikosekundenlaser mit schmalbandigem IR-Licht, das während einer Spektrenaufnahme durchgestimmt wird.
2. Femtosekundenlaser mit breitbandigem IR-Licht konstanter Frequenz. Das erzeugte SF-Licht wird hierbei spektral separiert.

Pikosekundenlasersysteme benötigen aufgrund ihrer größeren Pulsdauern deutlich höhere Pulsenergien, um dieselbe spektrale Leistungsdichte wie die Femtosekundenlasersysteme und damit die gleiche optische Feldstärke an der Probe zu erreichen. Der Energieeintrag in die Probe ist damit in der Regel auch größer, sodass eine thermische Probenschädigung (Ablation) leichter auftreten kann. Aufgrund der höheren Pulsenergie lassen sich mit diesen Systemen jedoch auch höhere Schwingungsanregungsdichten erreichen, wenn die Schwingungsdauer größer als die Pulsdauer ist. Die spektrale Auflösung dieser Systeme entspricht der Linienbreite des zur Verfügung stehenden IR-Lichts. Diese ist in der Regel größer als die zu messende Linienbreite einer Resonanz, sodass sich Linienbreite und -form der Resonanz damit in der Regel nicht beurteilen lassen. Da Pikosekundenlasersysteme meistens langsam gepulst sind (Bereich 10 Hz) und für die Aufnahme eines einzelnen Messpunkts einige Hundert Pulse erforderlich sind, erfordert die Messung eines Spektrums mit einem solchen Aufbau in der Regel mehrere Minuten.

Ein neuerer Ansatz benutzt schnell gepulste Femtosekundenlasersysteme und Breitband-OPOs (Richter u. a., 1998), um ein komplettes Summenfrequenzspektrum gleichzeitig zu erzeugen. Nach Separation mit einem Monochromator erhält man quasi simultan ein komplettes Spektrum, dessen Erfassung aufgrund der hohen Pulsfrequenz innerhalb von Sekunden abgeschlossen ist. Daher eignet sich diese Technik auch zur Aufnahme zeitlicher Veränderungen in Spektren. Ein Beispiel für einen solchen Aufbau findet sich bei Backus (2005). Die erreichbare spektrale Auflösung solcher Systeme orientiert sich entsprechend an der Bandbreite des verwendeten sichtbaren Laserpulses. Die Pulsenergien werden üblicherweise kleiner gewählt als bei Pikosekundensystemen, da aufgrund der höheren Leistung dennoch ein intensives Signal erzielt wird, und da ansonsten der transiente Oberflächenheizeffekt stärker ausfiele. Die erreichte

Tabelle 2.1: Leistungsdaten von für SFG-Spektroskopie verwendeten IR-Lasertypen (exemplarisch). Für die Berechnung der spektralen Leistungsdichte wurden stark vereinfachend Rechteckpulse angenommen. Beim FEL wurden die Verhältnisse während des Makropulses angegeben.

Laser-Typ	Pulsdauer	Wiederholrate [Hz]	Pulsenergie [ $\mu$ J]	Bandbreite [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Spektrale Leistungsdichte [ $\text{Wcm}^{-1}$ ]	Referenz
Farbstofflaser mit $\text{H}_2$ -Ramanzelle	7 ns	10	1000	0,2	$7,1 \cdot 10^5$	Rabinowitz u. a. (1986)
Farbstofflaser mit DFG	200 ps	10	70	3	$1,2 \cdot 10^5$	Guyot-Sionnest u. a. (1990b)
OPO/OPA mit DFG	6 ps	26	100	6	$2,7 \cdot 10^6$	Guyot-Sionnest (1993)
	22 ps	20	400	9	$2,0 \cdot 10^6$	Unser System
OPO/OPA mit DFG (Breitband)	120 fs	1 k	6	180	$2,8 \cdot 10^5$	Roke u. a. (2003)
Freie-Elektronen-Laser	0,5 – 2 ps	1 G	10	50	$2,0 \cdot 10^5$	Williams u. a. (1999) van der Ham u. a. (1996)

Schwingungsanregungsenergiedichte ist daher meist kleiner als bei Pikosekunden-systemen.

Als primäre Energiequelle für die Lichterzeugung in OPOs dienen in der Regel Festkörperlaser. Für die Erzeugung von Pikosekundenpulsen haben sich aktiv-passiv modenkoppelnde Nd:YAG-Laser (Fundamentalwellenlänge: 1064 nm) bewährt, die rein passiv modenkoppelnde Nd:YAG-Laser aufgrund ihrer besseren Puls-zu-Puls-Energiestabilität abgelöst haben. Als Pumpquelle dienen meist Blitzlampen und bei neueren Geräten auch Leuchtdiodenbänke. Der Femtosekundenlaserbereich wird von Titan-Saphir-Oszillatoren beherrscht, die einen weiten Bereich von Pulsdauern zulassen und in gewissem Umfang um eine Fundamentalwellenlänge von 800 nm durchstimmbare sind. Sie werden oft mittels CW-Ar<sup>+</sup>-Lasern gepumpt.

Ein entscheidender Aspekt bei der Aufnahme von SFG-Spektren ist die Stabilität der verwendeten Laser über den Zeitraum einer Einzelmessung hinweg. Insbesondere bei länger andauernden Messungen, bei denen Intensitätsvergleiche durchgeführt werden (z. B. Pump-Probe-Experimente), machen sich Schwankungen der mittleren Pulsenergie sehr deutlich bemerkbar. Verantwortlich für solche Schwankungen können äußere Einflüsse wie Luftströmungen, Änderungen der Umgebungstemperatur und mechanische Schwingungen sein. Eine schlechte Puls-zu-Puls-Stabilität führt vor allem zu einer Zunahme des Rauschens und damit zu einem schlechteren Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Messungen. Ursachen hierfür können beispielsweise hohe Umgebungstemperaturen sein, wie auch Degradation des zur passiven Modenkopplung in ps-Lasern verwendeten organischen Farbstoffs und alternde Blitzlampen.

### 2.1.3.3 Einsatzmöglichkeiten der SFG-Spektroskopie

Da die SFG-Spektroskopie mit kurzen Laserpulsen arbeitet, eignet sie sich neben der spektroskopischen Charakterisierung von Schwingungsmoden auch für die Durchführung von zeitauflösenden Experimenten. Im folgenden möchte ich nun die für diese Arbeit bedeutsamen Experimente kurz beschreiben.

#### 2.1.3.3.1 Charakterisierung von Schwingungsmoden

Verwendet man bei der Summenfrequenzspektroskopie ein zeitlich abgestimmtes Pulspaar aus IR-Licht und einem sichtbaren »upconversion pulse«, so bestimmt im Wesentlichen die Resonanz von IR-Frequenz und der Frequenz eines Oszillators an der Oberfläche die SFG-Antwort des Systems. Stimmt man also die Frequenz des IR-Lichts durch, lassen sich damit Frequenzen von Schwin-

gungsmoden und (über die Polarisationsabhängigkeit der SFG-Antwort) die Ausrichtung der dazugehörigen Dipolmomente bestimmen. Damit lässt sich also eine Charakterisierung von Schwingungsmoden und Molekülausrichtungen an einer Oberfläche vornehmen, ähnlich der linearen Infrarotspektroskopie, jedoch mit der entscheidenden Charakteristik der Oberflächenspezifität aufgrund der nichtlinearen Natur des optischen Prozesses.

### 2.1.3.3.2 Messung von Schwingungslebensdauern $T_1$

Regt man einen Oszillator durch IR-Licht zur Schwingung an (nach  $\nu = 1$ ), so trägt dieser Oszillator nicht mehr zum kohärenten SFG-Prozess aus dem Schwingungsgrundzustand  $\nu = 0$  bei. Verfolgt man also den Intensitätsverlauf des SFG-Signals nach einer intensiven Schwingungsanregung durch einen kurzen resonanten IR-Laserpuls, so lässt sich daraus die Anzahl der bereits in den Grundzustand zurückgekehrten Moleküle bestimmen.

### 2.1.3.3.3 Messung von Dephasierungszeiten $T_2$

Kurz nach einer kohärenten Schwingungsanregung durch einen resonanten IR-Laserpuls ist die Phasenrelation der Oszillatoren zunächst noch erhalten und geht erst allmählich (beispielsweise durch unterschiedliche chemische Umgebungen und dadurch bedingte leicht unterschiedliche Oszillatorfrequenzen) verloren. In diesem Zeitraum lässt sich die verbleibende Polarisation der in Phase schwingenden Oszillatoren durch einen »upconversion pulse« abfragen. Indem man also zunächst einen intensiven infraroten Laserpuls und in definiertem zeitlichem Abstand einen sichtbaren Laserpuls einstrahlt, lässt sich der zeitliche Verlust der Schwingungspolarisation bestimmen.

### 2.1.3.3.4 Bestimmung der Pulsdauer durch Kreuzkorrelation

Möchte man die Dauer der Laserpulse der eingesetzten Laser bestimmen, so bietet es sich an, die eingesetzten Laserpulse (sichtbar und IR) an einer sauberen Oberfläche<sup>5</sup> oder in einem nichtlinearen Kristall räumlich zu überlagern und das zeitliche Verhältnis der Pulse zueinander zu variieren. Da nach Wegfall des Laserpulses keine Polarisation erhalten bleibt, lässt sich damit direkt die Faltung der Pulsformen beider Laserpulse bestimmen.

---

<sup>5</sup> Die Oberfläche muss jedoch ein nichtresonantes Summenfrequenzsignal liefern.



### 2.1.3.4 Transiente Oberflächenheizung durch Laserpulse als Nebeneffekt der SFG

Die Einstrahlung von Licht in ein Medium führt, wenn dieses Licht absorbiert wird, zur Aufheizung dieses Mediums. Bei geringer Lichtintensität oder großer Wärmekapazität des Festkörpers ist dieser Effekt jedoch zu vernachlässigen. Kurze Laserpulse haben aber die Eigenschaft, dass die Energie des Laserpulses in einem kleinen räumlichen Bereich in sehr kurzer Zeit absorbiert wird, wodurch dieser Aufheizeffekt lokal sehr viel stärker ausfallen kann als bei zeitlich gleichmäßiger Einstrahlung der selben Lichtmenge. Da bei SFG-Experimenten solche kurzen Laserpulse Verwendung finden, sollte bei diesen Experimenten der Heizeffekt abgeschätzt werden, um zu vermeiden, dass Messergebnisse durch Effekte wie laserinduzierte Thermodesorption, Anschmelzen der Oberfläche oder Ablation beeinflusst werden.

Sichtbares Licht erzeugt bei der Absorption im Festkörper zunächst sog. »heiße« Elektronen mit einer Lebensdauer der Größenordnung 10 fs. Bei der Rekombination mit Löchern erzeugen diese heißen Elektronen Phononen, die anschließend weiter thermalisieren. Dieser Prozess findet auf einer Zeitskala von Piko-sekunden statt. Wenn die Heizung durch Laserpulse dieser zeitlichen Größenordnung oder länger abgeschätzt werden soll, braucht die Lebensdauer der individuellen Energietransferschritte daher nicht explizit betrachtet zu werden. Dann kann mit *einer* (ortsabhängig betrachteten) Temperatur des Festkörpers gerechnet werden. Wird dagegen der Effekt durch kürzere Laserpulse betrachtet, müssen die Temperaturen der elektronischen und phononischen Systeme separat berücksichtigt werden (»Zweitemperaturmodelle«, beispielsweise Anisimov u. a., 1974).

Da bei unseren Untersuchungen mit ps-Laserpulsen gearbeitet wurde, genügt für diesen Fall die Betrachtung mittels eines Eintemperaturmodells. Die Problematik bei der Anwendung solcher Modelle auf Silizium beruht auf der starken Änderung der Materialparameter mit der Temperatur, was eine analytische Lösung in den meisten Fällen unmöglich macht (Koehler u. George, 1991). Diese Autoren haben einen Formalismus beschrieben, der über ein Finite-Differenzen-Verfahren eine Abschätzung des Temperaturverlaufs der Oberflächenregion eines Festkörpers bei Laserbestrahlung erlaubt. Von diesem Verfahren wird auch bei unseren Abschätzungen und der Rechnung in Abschnitt 4.1 Gebrauch gemacht.

Die folgende Betrachtung geht zunächst einmal von einer durch einen Laserpuls homogen ausgeleuchteten Festkörperoberfläche aus. Dadurch verschwinden laterale Gradienten, und die Betrachtung der Temperatur des Festkörpers lässt sich auf eine Dimension, nämlich die *z*-Richtung (senkrecht zur Oberflä-

che), reduzieren. Der Wärmefluss in der verbleibenden Dimension in Ausbreitungsrichtung des Lasers lässt sich dann beschreiben durch die Gleichung

$$\frac{\partial T(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \right) + \frac{P/V(z, t)}{\rho C_p}. \quad (2.17)$$

Dabei ist  $T$  die Temperatur des Festkörpers in einer Tiefe  $z$  zum Zeitpunkt  $t$ ,  $D$  der thermische Diffusionskoeffizient (dieser hängt zusammen mit dem Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten  $\kappa$  über  $\kappa = DC_p\rho$ ),  $\rho$  die Dichte und  $C_p$  die Wärmekapazität bei konstantem Druck. Die absorbierte Laserleistung pro Volumen  $P/V$  in der Tiefe  $z$  wird dabei unter Anwendung des Lambert-Beerschen Gesetzes beschrieben durch die Gleichung

$$P/V(z, t) = (1 - R) I_0(t) \alpha e^{-\alpha z} \quad (2.18)$$

mit der Laserintensität  $I_0$  an der Festkörperoberfläche und der Reflektivität  $R$ .

Um nun eine numerische Berechnung mittels finiter Differenzen zu ermöglichen, muss der eigentlich kontinuierliche Prozess zunächst diskretisiert werden. Dazu wird der Kristall durch hinreichend kleine, diskrete Volumenelemente (»Scheibchen«) der Dicke  $\Delta z$  dargestellt und die zeitliche Entwicklung durch diskrete Zeitschritte  $\Delta t$  ausgedrückt. Gleichung 2.17 ändert sich dann zu

$$\frac{\Delta T(z, t)}{\Delta t} = \frac{\Delta}{\Delta z} \left( D \frac{\Delta T(z, t)}{\Delta z} \right) + \frac{P/V(z, t)}{\rho C_p}. \quad (2.19)$$

Durch Darstellung von  $\Delta T(t)$  als  $\Delta T(t) = T(t + \Delta t) - T(t)$  erhält man

$$T(z, t + \Delta t) = \frac{\Delta t \cdot \Delta}{\Delta z} \left( D \frac{\Delta T(z, t)}{\Delta z} \right) + \frac{P/V(z, t) \cdot \Delta t}{\rho C_p}. \quad (2.20)$$

Besonders betrachtet werden müssen dabei das erste und das letzte Volumenelement: Das erste Element hat lediglich *ein* Nachbarelement in Richtung des Festkörpers; zur anderen Seite hat es die Vakuumgrenzfläche. Hier kann keine Wärmeleitung stattfinden. Wärmestrahlung ins Vakuum wird bei dieser Betrachtung nicht berücksichtigt, da Temperaturen in einer Größenordnung, in der es relevant werden würde, nicht erreicht werden. Das »letzte« betrachtete Volumenelement grenzt an den Festkörper und wird als Wärmesenke unendlich großer Wärmekapazität und konstanter Temperatur behandelt.

Den zeitlichen Verlauf der eingestrahltten Lichtintensität (Laserpuls) betrachte ich vereinfachend als gaußförmig und stelle ihn mithilfe der Gleichung

$$I(t) = F \cdot \sqrt{\frac{1}{\pi \tau^2}} \cdot \exp \left( - \left( \frac{t - t_0}{\tau} \right)^2 \right) \quad (2.21)$$

Tabelle 2.2: Temperaturabhängige Materialparameter von Silizium zur Berechnung der transienten Oberflächenheizung durch kurze Laserpulse. In den Rechenvorschriften ist die Temperatur in der Einheit K anzugeben.

Param.	Wert	Referenz
$\kappa(T)$	$(918,96 - 8,113T - 410,7\sqrt{T} + 2,7352 \cdot 10^{-4} \cdot (1800 - T)^2 + 112,647T^{0,75} + 7591,49/T - 100) \text{ W/m}\cdot\text{K}$	Koehler u. George (1991)
$\alpha_{532}(T)$	$(46956 + 4037,9T + 4,798T^2 - 9,4871 \cdot 10^{-3}T^3 + 7,2131 \cdot 10^{-6}T^4) \text{ m}^{-1}$	Sik u. a. (1998)
$\alpha_{4800}$	$0 \text{ m}^{-1}$	Hull (1999)
$R_{532}(T)$	$0,363 + 4,62 \cdot 10^{-5}T$	Sik u. a. (1998)
$R_{4800}$	$0,3$	Yu u. Cardona (2005)
$\rho$	$2320 \text{ kg/m}^3$	Koehler u. George (1991)
$C_p(T)$	$(-53,27 - 5,16T + 2,01 \cdot 10^{-3}T^2 - 3,99 \cdot 10^{-7}T^3 + 150,49\sqrt{T - 100}) \text{ J/kg}\cdot\text{K}$	Koehler u. George (1991)

dar ( $F$  ist die Fluenz pro Fläche und  $\tau$  die Laserpulsdauer).

Da der optische Absorptionskoeffizient  $\alpha$  ebenfalls temperaturabhängig ist, muss die Lichtabsorption für jedes Volumenelement einzeln betrachtet werden. Die Energie, die in einem Volumenelement der Tiefe von  $z$  bis  $z + \Delta z$  absorbiert wird, ist dann

$$E_{\text{abs}}(z \dots z + \Delta z) = \frac{I(z) \cdot (1 - \exp(-\alpha \cdot \Delta z))}{\Delta z}. \quad (2.22)$$

Beim ersten betrachteten Volumenelement muss zusätzlich die Reflektion an der Oberfläche  $R$  berücksichtigt werden.

Dieser Formalismus gestattet es nun, mithilfe eines Computerprogramms den transienten Heizeffekt eines Laserpulses bis hinunter in den Pikosekundenbereich zu berechnen. Die dazu erforderlichen Materialparameter für eine Lichtwellenlänge von 532 nm sind in Tabelle 2.2 aufgeführt. Der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  für IR-Licht im Bereich von  $4 - 5 \mu\text{m}$  ist sehr klein, sodass der Oberflächenheizeffekt durch IR-Absorption im Silizium als vernachlässigbar angesehen werden kann und nicht weiter betrachtet wird.

Tabelle 2.3: Zusammenstellung von Parametern von kristallinem Silizium

Parameter	Wert
Gittertyp	kubisches Diamantgitter
Atomabstand im Kristallgitter $d$	$= 2,352 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
Debye-Frequenz $\omega$	$= 520 \text{ cm}^{-1}$

## 2.2 Charakteristika von Materialien und Systemen

### 2.2.1 Das Substrat Silizium

#### 2.2.1.1 Allgemeines

Silizium ist eines der weltweit am häufigsten vorkommenden Elemente; nach Sauerstoff stellt es das in der Erdkruste am weitesten verbreitete Element dar. In Form seines Oxids (Siliziumdioxid, Quarz) oder von Silikaten ist es in sehr vielen Mineralien enthalten. Aufgrund seiner leichten Oxidierbarkeit wird es nur in Form oxidischer Verbindungen gefunden.

Das elementare, kristalline Silizium erscheint als dunkelgrauer, metallisch glänzender, sehr harter und spröder Festkörper (Härte von 7 nach Mohs) mit einer Dichte von  $2,3 \text{ g/cm}^3$ . Es schmilzt bei einer Temperatur von 1683 K und siedet bei 2750 K. Es besitzt eine Elektronegativität nach Pauling von 1,9 eV und wird folglich an Luft leicht oxidiert (*passiviert*), wobei die gebildete, dichte Oxidschicht das Festkörperinnere vor weiterer Oxidation schützt. Die Reaktion mit Sauerstoff ist stark exotherm mit einer Reaktionsenthalpie von  $\Delta H = 911,6 \text{ kJ/mol} \hat{=} 9,4 \text{ eV/Atom}$ .

Silizium besitzt die Kernladungszahl (Ordnungszahl) 14 und tritt natürlich in drei stabilen Isotopen auf, wovon das leichteste Isotop  $^{28}_{14}\text{Si}$  einen Anteil von 92,2 % hat und die schweren Isotope  $^{29}_{14}\text{Si}$  und  $^{30}_{14}\text{Si}$  in Anteilen von 4,7 % und 3,1 % vorkommen.

Bei niedrigen Drücken ( $< 130 \text{ bar}$ ) kristallisiert Silizium im *Diamantgitter* (Abbildung 2.4). In diesem Gittertyp ist jedes Atom tetraedrisch von vier Nachbaratomen umgeben, die über  $sp^3$ -hybridisierte Atomorbitale gebunden sind. Eine Elementarzelle enthält 8 Atome. Folge der Kristallisation in dieser Gitterstruktur sind die große Härte und die bevorzugte Spaltbarkeit entlang der (111)-Ebene des Kristallgitters.

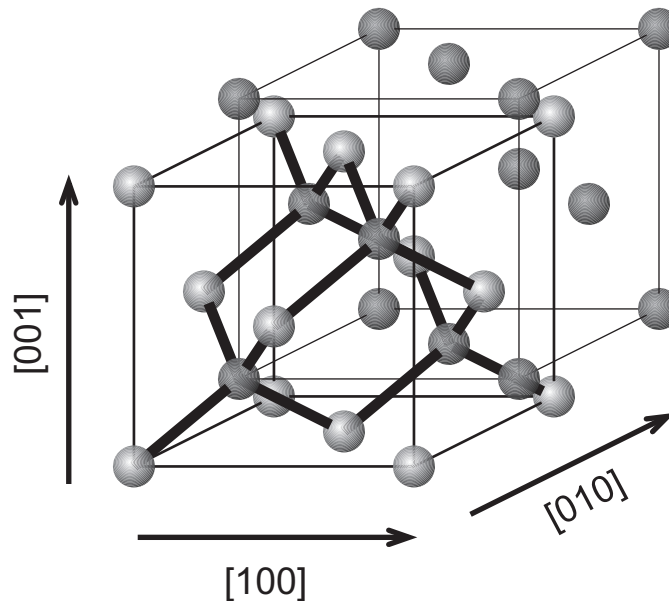


Abbildung 2.4: Elementarzelle der Diamantstruktur, in der Silizium kristallisiert. Jedes Atom ist tetraedisch von vier anderen Atomen umgeben. (Zeichnung: D. Thien)

### 2.2.1.2 Oberflächenstruktur der (100)-Oberfläche

Die Silizium-Kristallstruktur weist senkrecht zur (100)-Achse eine quadratische Anordnung von Siliziumatomen mit einem Atomabstand von  $3,84 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  auf. Dies ergibt eine Flächendichte von  $6,78 \cdot 10^{18} \text{ Atomen/m}^2$ . Da den Oberflächenatomen jeweils zwei Nachbaratome und somit die Bindungspartner fehlen, verbleiben an jedem Si-Atom zwei nicht gebundene Orbitallappen. Auf einer sauberen Si(100)-Oberfläche bilden jeweils zwei benachbarte Atome je eine  $\sigma$ - und eine  $\pi$ -Bindung aus, was zur Bildung von parallel ausgerichteten Dimeren auf solch einer Oberfläche führt (Abbildung 2.5(a)). Zur Reduzierung der mechanischen Spannung erfahren diese Dimere allerdings eine Verkipfung (Abbildung 2.5(b)). Es entsteht demnach eine Oberfläche mit einer  $(2 \times 1)$ -Rekonstruktion, bzw. bei periodischer wechselseitiger Verkipfung der Si-Dimere eine Oberfläche mit  $c(4 \times 2)$ -Symmetrie.

Zwischen den beiden Si-Atomen eines Oberflächendimers wird zum einen aus  $sp^2$ -hybridisierten Atomorbitalen eine  $\sigma$ -Bindung gebildet. Die verbleibenden  $p$ -Orbitale bilden darüber hinaus eine Bindung mit Ladungsschwerpunkt auf dem oberen Si-Atom, während das (unbesetzte)  $\pi^*$ -Orbital einen Schwerpunkt auf dem unteren Atom besitzt (Zhu u. a., 1989).

Auf nicht ideal parallel zur (100)-Ebene geschnittenen Oberflächen, wie sie die meisten experimentell verfügbaren Kristallproben darstellen, finden sich als

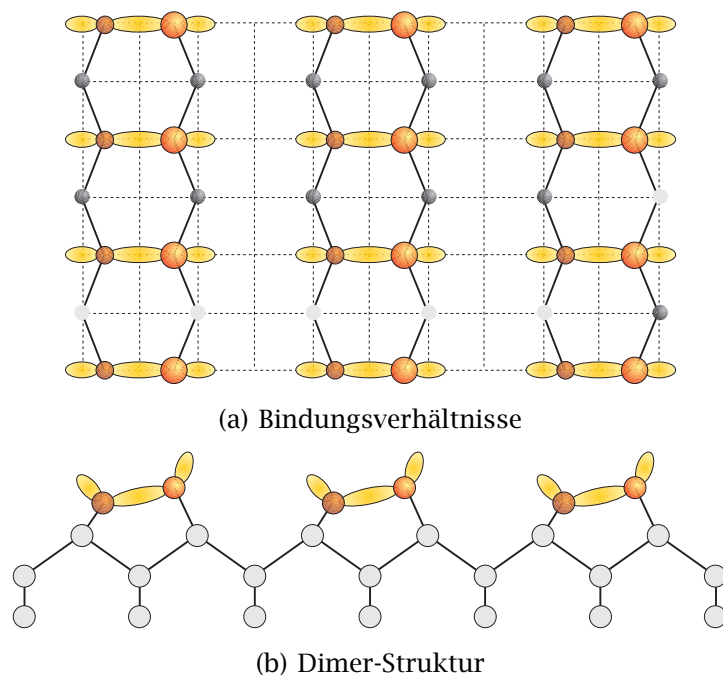


Abbildung 2.5: Struktur einer sauberen Si(100)-Oberfläche. (Zeichnungen: D. Thien)

Folge des kleinen Verkipfungswinkels atomare Stufen wieder. Die Richtung der Dimerbildung ist auf benachbart an eine Stufe grenzenden Terrassen um  $90^\circ$  gedreht, was zur Folge hat, dass sich auf Si(100)-Oberflächen jeweils Domänen beider möglichen Ausrichtungen wiederfinden. Dies äußert sich auch im typischen Erscheinungsbild einer solchen Oberfläche bei Betrachtung mittels Beugung langsamer Elektronen (LEED, Abbildung 2.6).

### 2.2.1.3 Spezielle Defektstellen auf der (100)-Oberfläche

Auch »saubere«, frisch präparierte Siliziumoberflächen weisen im Regelfall noch eine erhebliche Dichte von Oberflächendefekten auf, die in der Literatur oft mit einigen Prozent angegeben wird (Hamers u. Köhler, 1989; Hossain u. a., 2003). Dieser Abschnitt soll auf die für unsere Arbeiten relevanten Typen von Defekten eingehen, da sie unter anderem das Adsorptionsverhalten von CO auf dem Substrat entscheidend mitbestimmen (siehe auch Abschnitt 2.2.3). Drei Typen von Defekten werden dabei beobachtet, die im Allgemeinen mit den Buchstaben A-C gekennzeichnet werden (Abbildung 2.7).

Der Defekttyp A ist dadurch gekennzeichnet, dass hier ein Si-Dimer an der Oberfläche komplett fehlt. Der Typ B ist diesem Defekttyp recht eng verwandt; hier fehlen allerdings zwei nebeneinander liegende Dimere. Der Defekttyp C

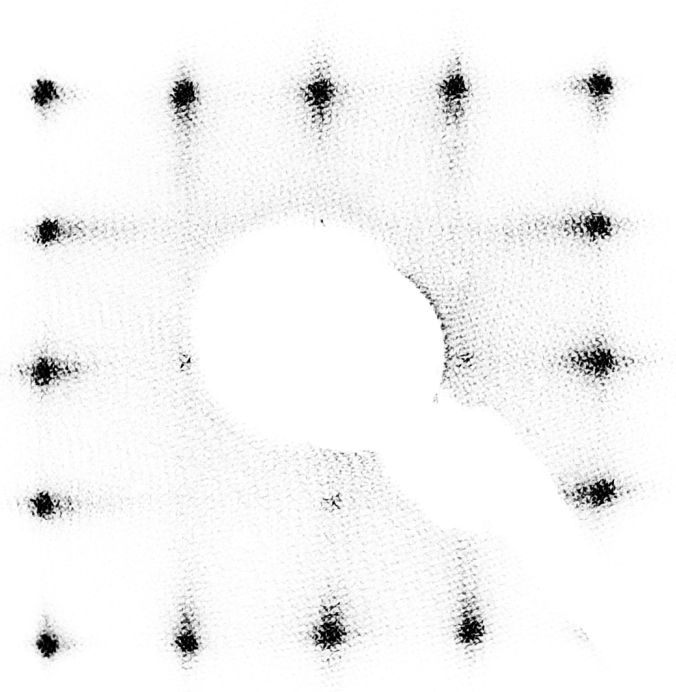
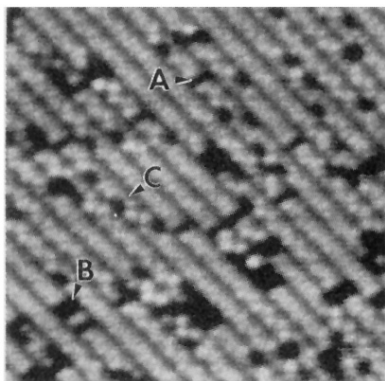
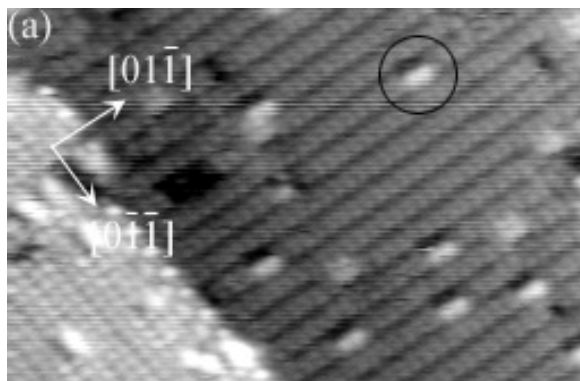


Abbildung 2.6: Typisches LEED-Bild einer Si(100)-Oberfläche. Die  $(2 \times 1)$ -Rekonstruktion in beiden möglichen Ausrichtungen ist deutlich zu erkennen. Beschleunigungsspannung: 54 V.



(a) Hamers u. Köhler (1989)



(b) Hossain u. a. (2003)

Abbildung 2.7: STM-Aufnahmen mit verschiedenen Typen von Defektstellen auf Si(100). Deutlich erkennt man in (a) die fehlenden Dimere und in (b) die scheinbare Erhebung über zwei Dimere.

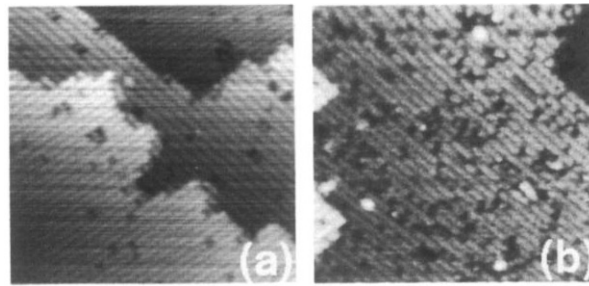


Abbildung 2.8: STM-Aufnahmen einer Si(100)-(2 × 1)-Oberfläche (a) vor und (b) nach dem Beschuss mit Ar<sup>+</sup>-Ionen mit einer kinetischen Energie von 3 keV (Ionendosis:  $1,5 \cdot 10^{16} \text{ 1/m}^2 \triangleq 0,0022 \text{ Ionen/Oberflächenatom}$ ). (Kantenlänge eines Bildes: 28 nm; Bilder von Feil u. a., 1992)

---

hat eine andere Natur: Er wird hervorgerufen durch die dissoziative Adsorption von Wassermolekülen auf der Si(100)-Oberfläche, die dergestalt abläuft, dass auf zwei benachbarten Si-Dimeren jeweils auf nebeneinander liegenden Atomen ein OH- und ein H-Fragment des Wassermoleküls gebunden werden (Hossain u. a., 2003).<sup>6</sup> Neben den bisher genannten Untersuchungen mittels Rastertunnelmikroskopie konnten die zugehörigen Absorptionsbanden der Bindungen Si–H und SiO–H mittels RAIRS nachgewiesen werden (Nishizawa u. a., 2002).

Neben den erwähnten intrinsischen Defektypen (Typen A und B) sowie adsorbatinduzierten Defekten (Typ C) erzeugen auch Einschläge energetischer Teilchen, wie zum Beispiel beschleunigter Argon-Ionen, Oberflächendefekte. Einschläge solcher Ionen entfernen Atome aus den oberflächennächsten Schichten und erzeugen speziell auf Si(100) teilweise mehr als einen Defekt pro Einschlag (Feil u. a., 1992). In Abbildung 2.8 ist eine solche Oberfläche vor und nach dem Beschuss mit Ar<sup>+</sup>-Ionen abgebildet. Neben einzelnen fehlenden Dimeren oder Dimerpaaren (ähnlich den vorher beschriebenen Typen A und B) sind hier auch größere Defekte zu erkennen, bei denen eine erhebliche Anzahl von Oberflächenatomen entfernt wurde. In der Nähe solcher größeren Defektstellen sind teilweise Si-Cluster (helle Punkte) zu erkennen, die vermutlich aus dem aus der Oberfläche entfernten Material bestehen (Feil u. a., 1992).

### 2.2.1.4 Elektronische und phononische Struktur von Silizium

Silizium gehört zu den *indirekten Halbleitern*, d. h. der Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband für einen Franck-Condon-Übergang ist größer als

---

<sup>6</sup> Es ist in einer älteren Arbeit auch vorgeschlagen worden, dass dieser Defekt durch Dissoziation *zweier* Wassermoleküle entsteht, wobei jeweils die beiden OH-Gruppen und H-Atome nebeneinander zu liegen kommen (Nishizawa u. a., 2002).



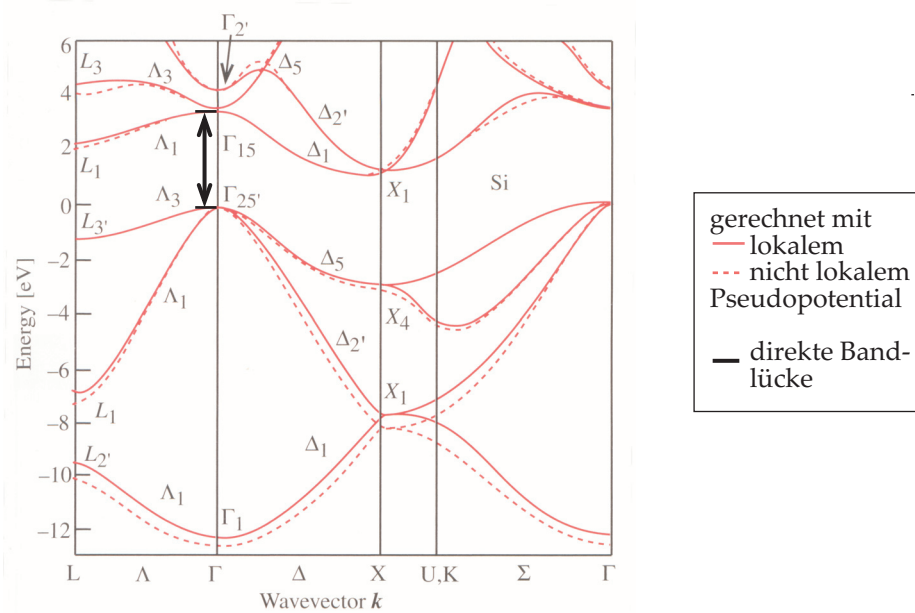


Abbildung 2.9: Elektronische Bandstruktur von Silizium, berechnet mit der Pseudopotential-Methode (Aus: Yu u. Cardona, 2005, modifiziert).

die Differenz zwischen höchstem Valenzband- und tiefstem Leitungsbandpunkt (die indirekte Bandlücke). Abbildung 2.9 zeigt diese Bandstruktur.

Die indirekte, für elektronische Übergänge nicht zur Verfügung stehende Bandlücke von Silizium lässt sich mit 1,17 eV angeben (Ibach u. Lüth, 1993). Die in Abbildung 2.9 angedeutete direkte Bandlücke besitzt eine Größe von 3,4 eV (Ashcroft u. Mermin, 1976), was sich auch im Einsetzen der optischen Absorption bei ca. 540 nm niederschlägt (Ibach u. Lüth, 1993). Die Konsequenz daraus ist die weitgehende Transparenz von Silizium insbesondere im mittleren infraroten Strahlungsbereich, die bis an den sichtbaren Bereich heranreicht.

Die Phononenbandstruktur von Silizium, die beispielsweise für den Austausch von Schwingungsquanten von Adsorbaten mit dem Festkörper von Bedeutung ist, ist in Abbildung 2.10 gezeigt (Yu u. Cardona, 2005). Die niederfrequenten akustischen Phononen sind im Energiebereich bis etwa  $375 \text{ cm}^{-1}$  zu finden, während die höherfrequenten optischen Phononen von ca.  $375 \text{ cm}^{-1}$  bis zu  $520 \text{ cm}^{-1}$  reichen. Der letztgenannte Wert gibt als *Debye-Frequenz* damit die Energie des höchstfrequenten Phonons, in diesem Fall des longitudinalen optischen Phonons (kurz: des LO-Phonons) an.

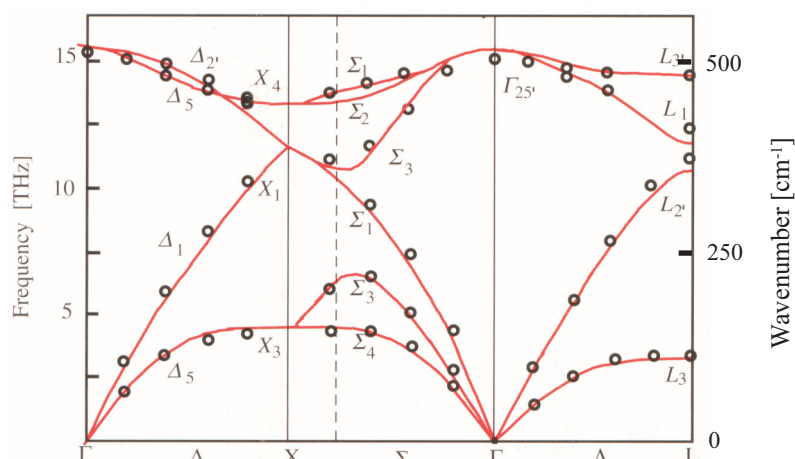


Abbildung 2.10: Phononenbandstruktur in Silizium (Aus: Yu u. Cardona, 2005, mit dort genannten Originalreferenzen). Dargestellt ist eine Zusammenstellung experimenteller Daten aus Neutronenstreuexperimenten (Kreise) und Rechnungen mittels des adiabatischen Bindungs-Ladungs-Modells von Weber (Linien).

### 2.2.2 Das Adsorbat Kohlenstoffmonoxid

Kohlenstoffmonoxid (kurz Kohlenmonoxid) ist ein farb- und geruchloses, giftiges Gas. Es ist das primäre Oxidationsprodukt organischer Verbindungen in Verbrennungsprozessen und wird in der Atmosphäre durch Reaktion mit OH- oder HO<sub>2</sub>-Radikalen zu CO<sub>2</sub> umgewandelt. Sein Siedepunkt bei Atmosphärendruck liegt bei 82 K, sein Schmelzpunkt bei 68 K. Kohlenstoffmonoxid kann mit Sauerstoff in einer stark exothermen Reaktion zu Kohlenstoffdioxid verbrennen. Bei niedrigen Temperaturen ist es auch in Gegenwart von Sauerstoff stabil.

Aufgrund der freien Elektronenpaare an Kohlenstoff- und Sauerstoffatom ist Kohlenstoffmonoxid befähigt, recht stabile Bindungen zu Metallen und teilweise auch zu Halbleitern (z. B. Si, Ge) auszubilden. Mit Metallatomen (in sog. *Carbonylkomplexen*) geht CO teilweise Mehrfachbindungen ein, was zu der erwähnten hohen Komplexstabilität führt.

An der Bindung des CO zu seinem Bindungspartner sind mehrere Molekülorbitale beteiligt. Am Beispiel der Bindung zu einem metallischen Partner ist dies in Abbildung 2.11 gezeigt: Das schwach antibindende  $\sigma_s^*$ -Orbital des CO überträgt Ladung in ein Orbital mit  $\sigma$ -Symmetrie des Bindungspartners, was zunächst aufgrund der geringeren Ladungsdichte in diesem antibindenden Orbital zur Bindungsverstärkung und damit einem Anstieg der Schwingungsfrequenz führt. Einen deutlich kleineren, aber bindungsschwächenden Effekt hat die  $\pi$ -Hinbindung zur Folge. Die Ladungsübertragung vom Bindungspartner in ein

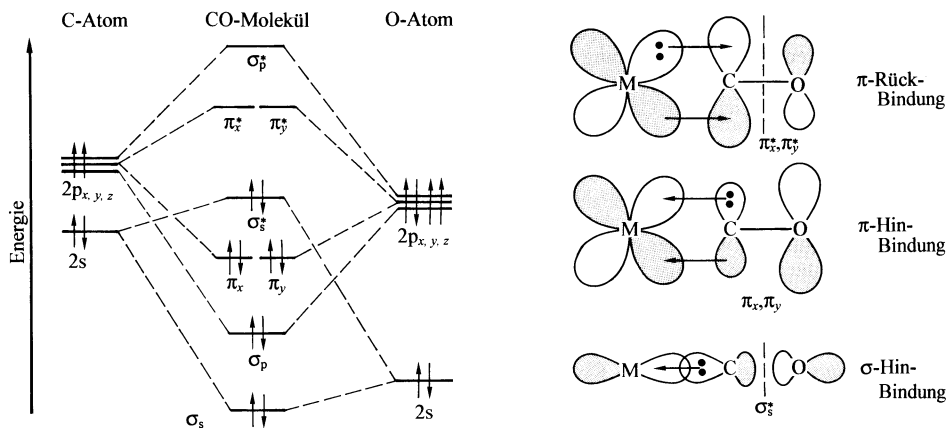


Abbildung 2.11: Besetzung der Orbitale im CO-Molekül und der Bindungsmechanismus an Metalle (Zeichnungen aus Holleman u. a., 1995)

antibindendes  $\pi^*$ -Orbital des CO ( $\pi$ -Rückbindung) hat eine deutlich stärkere Bindungsschwächung und damit eine Verkleinerung der Frequenz der Molekülstretschwingung zur Folge.

In der Gasphase lässt sich die interne Stretschwingung des Moleküls bei einer Frequenz von  $2145\text{ cm}^{-1}$  beobachten. Bei kleinem Umgebungsdruck bzw. CO-Partialdruck wurde die Schwingungslebensdauer bestimmt zu  $T = 33\text{ ms}$  (Millikan, 1963; Benedict u. a., 1962).

Tabelle 2.4 führt einige wichtige Parameter des CO-Moleküls auf.

### 2.2.3 Das System CO/Si(100)

Thermisches CO adsorbiert auf einer sauberen Si(100)-Oberfläche nur bei tiefen Temperaturen. Dabei bindet jeweils ein CO-Molekül mit dem C-Atom an ein Siliziumdimer (Imamura u. a., 1998). Das führt zu einer Sättigungsbedeckung von  $\theta = 0,5$ , bezogen auf die Anzahl der Oberflächenatome.

Bei Thermodesorptionsexperimenten (TPD) wurde für diesen Adsorptionsplatz ein Desorptionsprozess erster Ordnung gefunden mit einer charakteristischen Desorptionstemperatur von 180 K bei einer Heizrate von  $1,5\text{ K/s}$  (Bu u. Lin, 1993). Die Bindungsenergie der C-Si-Bindung beträgt dabei ca.  $0,48\text{ eV}$ , entsprechend  $46\text{ kJ/mol}$  (Chamberlain u. a., 1994).

Die Struktur dieser Oberfläche ist in Abbildung 2.12 dargestellt. Die CO-Moleküle sind jeweils auf dem niedrigeren Si-Atom eines Oberflächendimers angeordnet. Da die Dimere jeweils alternierend verkippt sind, ergibt sich daher eine abwechselnde Anordnung der CO-Moleküle zu beiden Seiten einer Dimer-Rei-

Tabelle 2.4: Zusammenstellung von Molekülparametern von Kohlenstoffmonoxid. Angaben ohne Referenz stammen aus Holleman u. a. (1995).

Parameter		Wert	Referenz
Bindungsenergie	$E_0$	$= 1070 \text{ kJ/mol}$ $\hat{=} 11 \text{ eV}$	
Bindungslänge	$d$	$= 1,1282 \text{ \AA}$	
Elektronenkonfiguration		$(\sigma_s^b)^2 (\sigma_s^b)^2 (\pi_{y,z}^b)^4 (\sigma_x^b)^2$	
Frequenz			
(Streckschwingung)	$\omega_e$	$= 2145 \text{ cm}^{-1}$	Herzberg (1989)
(harmonischer Oszillator)	$\omega_e$	$= 2170,21 \text{ cm}^{-1}$	Herzberg (1989)
Anharmonizität der Bindung	$\omega_e x_e$	$= 13,45 \text{ cm}^{-1}$	Herzberg (1989)
Schwingungslebensdauer	$T_1$	$= 33 \text{ ms}$	Millikan (1963)

he. Der Abstand zweier solcher CO-Moleküle auf derselben Reihe beträgt dabei jeweils etwa  $8 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ .

Alternativ dazu wurde bei Molekularstrahlexperimenten noch ein anderer möglicher Adsorptionsplatz gefunden, wobei die Adsorption in diesen aktiviert ist (Hu u. a., 1997). Dieser Adsorptionsplatz ist charakterisiert durch eine nur minimal höhere Bindungsenergie von 0,55 eV, jedoch einer Adsorptionsaktivierungsenergie von 0,9 eV. In dieser Konfiguration besetzt das CO-Molekül einen Brückenplatz über den beiden Atomen eines Si-Dimers.

Die Schwingungsfrequenz des Isotopomers  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  auf dem endständigen Adsorptionsplatz wurde mittels Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) zu  $\tilde{\nu} = 2081 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 260 \text{ meV}$  bestimmt (Bu u. Lin, 1993). Der schwerer besetzbare Brückenplatz wurde, ebenfalls mittels EELS, bei einer Schwingungsfrequenz von  $\tilde{\nu} = 1689 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 211 \text{ meV}$  beobachtet (Hu u. a., 1997). Die Schwingung des Adsorbats gegen das Substrat (C-Si-Schwingung) erfolgt mit einer Frequenz von  $\tilde{\nu} = 407 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 51 \text{ meV}$  (Bu u. Lin, 1993).

Die Bindung des CO-Moleküls an die Oberfläche ergibt sich aus einer  $\sigma$ -Hinbindung (Ladungstransfer vom  $\sigma_s^*$ -Orbital des CO-Moleküls zum  $\pi^*$ -Orbital des Si-Dimers (mit Schwerpunkt am niedrigeren Si-Atom) und einer  $\pi$ -Rückbindung von der Oberfläche zum Molekül (in ein  $\pi^*$ -Orbital des CO-Moleküls) (Imamura u. a., 1998). Diese Bindungskonfiguration hat zur Folge, dass die  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Bindung geschwächt wird und somit die Schwingungsfrequenz des gebundenen Moleküls gegenüber dem Gasphasenmolekül eine Rotverschiebung erfährt.

Ein spezielles Augenmerk verdient der Prozess der Adsorption von CO auf der Si(100)-Oberfläche. Yamashita u. a. (2003) haben beobachtet, dass CO auf

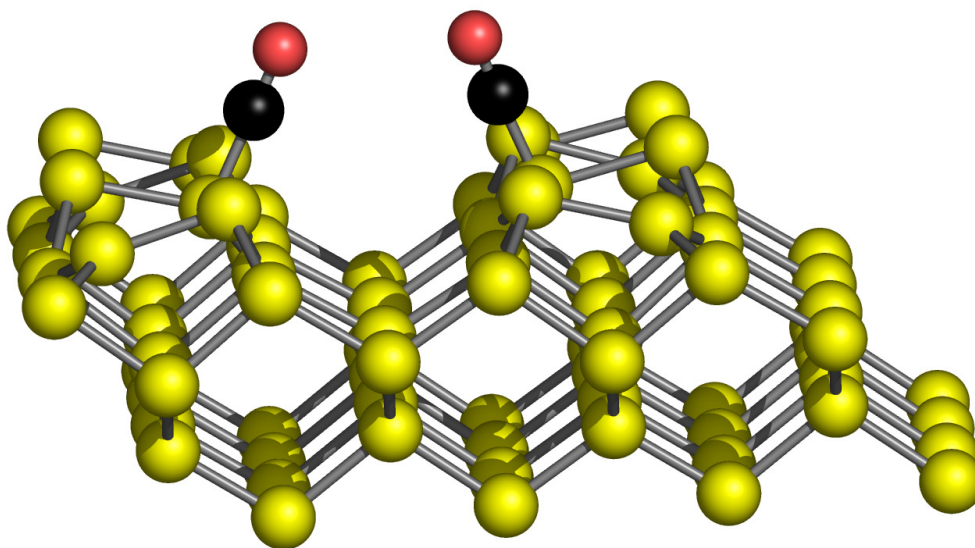


Abbildung 2.12: Bindungsverhältnisse bei der Adsorption von CO auf Si(100). Das CO-Molekül sitzt jeweils auf dem niedrigeren Atom eines Si-Dimers. Man beachte die alternierende Verkipfung. (Modellrechnung und Grafik: M. Gruner und G. Rollmann, AG P. Entel, Duisburg)

---

einer Si(100)-Oberfläche adsorbiert, indem es um *Typ C*-Defekte herum Inseln bildet (Abbildung 2.13, siehe auch Abschnitt 2.2.1.3). Laut Hossain u. a. (2003) weisen diese Defekte recht reaktive freie Bindungen auf und eignen sich daher gut als Adsorptionsplätze für CO-Moleküle. In der Tat haben Kubo u. a. (1998) in TPD-Experimenten mit CO eine zweite, stärker gebundene Minoritätenspezies ausgemacht, die bei Sättigungsbedeckung ca. 7 % des Adsorbats ausmacht, was gut zur typischen Defektdichte einer Si(100)-Oberfläche passen würde.

Eine elektronische Anregung des Adsorbats durch heiße Elektronen im Substrat ist relativ leicht möglich. Dies zeigt sich auch im recht hohen Photodesorptionsquerschnitt von rund  $2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$  oberhalb von  $450 \text{ nm} \hat{=} 2,8 \text{ eV}$ , den Young u. a. (1995) für einen breiten Wellenlängenbereich vermessen haben (Abbildung 2.14). Das Einsetzen der Photodesorption wurde dabei bereits ab einer Wellenlänge von ca. 700 nm beobachtet. Die Autoren schlagen auf der Basis ihrer Messungen einen Photodesorptionsmechanismus vor, der dem DIET-Prozess<sup>7</sup> entspricht.

---

<sup>7</sup> DIET (»Desorption induced by electronic transition«) beschreibt ein Szenario, in dem eine Bindung elektronisch angeregt wird auf eine repulsive Potentialfläche, entlang dieser propagiert und in den elektronischen Grundzustand abseits des Potentialminimums zurückkehrt. Dabei kann ein Bindungspartner ausreichend viel kinetische Energie erhalten, um den Potentialtopf zu verlassen, was zur Dissoziation der Bindung führt.

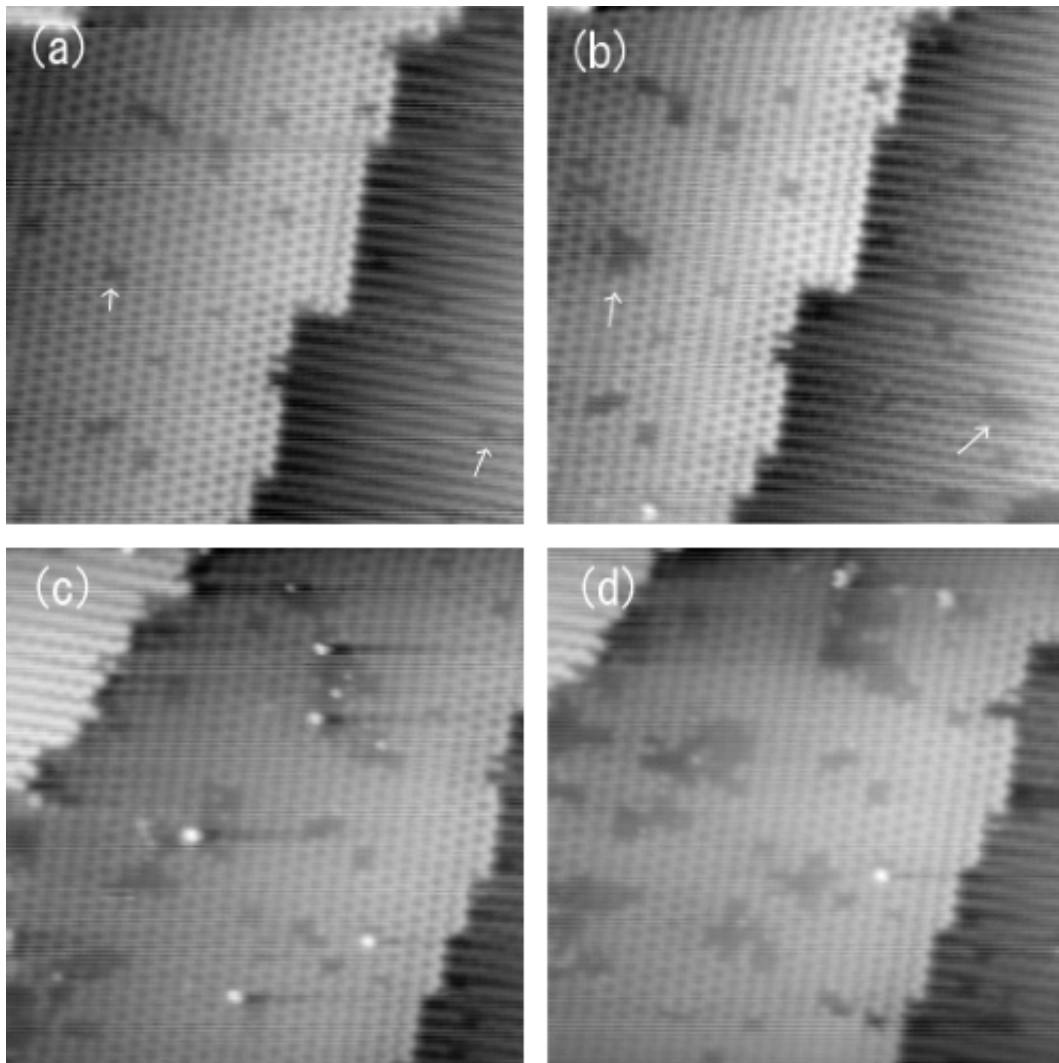


Abbildung 2.13: Inselbildung auf einer Si(100)-Oberfläche (Aufnahmen von Yamashita u. a., 2003; Kantenlänge eines Bildes: 30 nm). Bild (a) zeigt eine saubere Oberfläche mit den Typ C-Defekten, um die herum sich in Bild (b) Inseln zu bilden beginnen (jeweils durch Pfeile markiert). Im fortgeschrittenen Wachstumsstadium (Bilder (c) und (d)) breiten sich die Inseln fraktal aus.

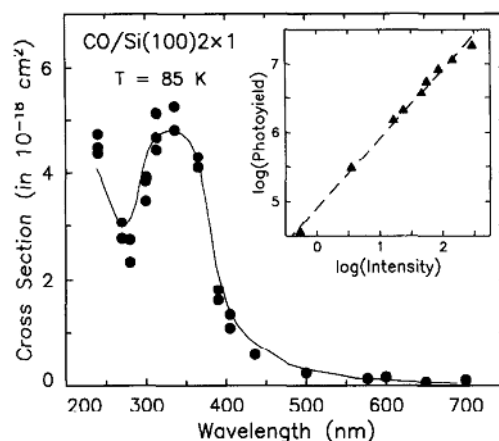


Abbildung 2.14: Photodesorptionsquerschnitt von CO auf einer Si(100)-Oberfläche (Daten von Young u. a., 1995).

### 2.2.4 Schwingungslebensdauer von Adsorbaten: Ein Überblick

Schwingungsangeregte Moleküle spielen eine bisweilen entscheidende Rolle beim Ablauf chemischer Reaktionen, die jedoch bisher noch nicht im Detail untersucht worden ist. Insbesondere die Rolle schwingungsangeregter Moleküle beim Ablauf von Reaktionen auf Oberflächen, wie sie beispielsweise bei der heterogenen Katalyse auftreten, ist noch kaum untersucht. Die prinzipiell erhöhte Reaktivität schwingungsangeregter Moleküle dagegen wurde bereits gezeigt. So haben Maroni u. a. (2005) demonstriert, dass schwingungsangeregte Methanmoleküle auf einer Ni(100)-Oberfläche erheblich erhöhte Haftkoeffizienten gegenüber nicht schwingungsangeregten Molekülen aufweisen.

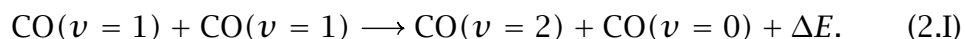
Entscheidend für die Reaktionswahrscheinlichkeit eines schwingungsangeregten Moleküls auf einer Oberfläche ist dabei die Schwingungslebensdauer. Sie wurde bis jetzt lediglich für relativ wenige Oberflächen-Adsorbat-Systeme untersucht (Ueba, 1997). Von besonderer Bedeutung dafür ist das Kohlenstoffmonoxid-Molekül, das auf einer Reihe verschiedener Adsorbate untersucht worden ist hinsichtlich seiner Schwingungslebensdauer. Auf Siliziumoberflächen ist außerdem atomarer Wasserstoff als Adsorbat eingehend untersucht worden. Im Folgenden soll auf diese einzelnen Systeme näher eingegangen werden.

#### 2.2.4.1 CO/NaCl(100)

Auf Natriumchlorid adsorbiert CO bei tiefen Temperaturen (20 K und darunter (Heidberg u. a., 1987b; Chang u. Ewing, 1990)). Die interne Streckschwingung

von  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  wurde bei  $2107.40\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen, und ihre Lebensdauer wurde zu  $T_1 = 4.3\text{ ms}$  bestimmt (Chang u. Ewing, 1990, und Referenzen dort). Die Dynamik von Energiefluss und Energieabgabe in diesem System ist vor allem durch folgende wichtige Punkte charakterisiert:

- **Große Bandlücke des Substrats**  
Natriumchlorid besitzt eine Bandlücke von  $8,5\text{ eV}$  (zitiert in Atabaev u. a., 1990). Sie ist somit erheblich größer als die Energie eines Schwingungsquants. Daher kann ein schwingungsangeregtes Adsorbatmolekül seine Energie nicht ins elektronische System des Substrats abgeben.
- **Anregung von Obertonschwingungen (»Energie-Pooling«)**  
Die Schwingungsenergie zweier CO-Moleküle mit  $\nu = 1$  wird kombiniert in einem in  $\nu = 2$  angeregten CO-Molekül gemäß der Gleichung



Die aufgrund der Bindungsanharmonizität dabei übrig bleibende Energie von  $\Delta E = 0,0029\text{ eV} \hat{=} 23\text{ cm}^{-1}$  wird dabei möglicherweise durch Anregung von frustrierten Translationsmoden von CO-Molekülen parallel zur Oberfläche abgegeben. Es wurden dabei Obertöne bis zu  $\nu = 30$  (für mehrere Lagen CO) beobachtet (Chang u. a., 1990).

- **IR-Fluoreszenz**  
Ein beachtlicher Teil der angeregten CO-Moleküle gibt seine Energie in Form von Infrarotfluoreszenz (d. h. strahlend) wieder ab. Auch höher schwingungsangeregte Moleküle ( $\nu \geq 1$ ) geben auf diese Art und Weise ihre Energie wieder ab, wobei die Effizienz der Strahlungsabgabe mit dem Schwingungsniveau ansteigt (Die Geschwindigkeitskonstante steigt bis  $\nu = 15$  ca. um den Faktor 10 (Chang u. Ewing, 1990; Legay-Sommaire u. Legay, 1980).). Der Anteil der so dissipierten Schwingungsenergie am Gesamtenergieeintrag beträgt ca. 15%.
- **Anregung von Phononen**  
Auch wenn auf der NaCl-Oberfläche die Schwingungsankopplung des Adsorbats CO ans Substrat aufgrund der schwachen Adsorbat-Substrat-Bindung und der starken Fehlanpassung der Schwingungsfrequenzen besonders ineffizient ist, was sich in der großen Schwingungslebensdauer äußert, ist der Transport ins phononische System der bedeutendste Abflusskanal für Schwingungsenergie der Adsorbate. Der größte Teil der Schwingungsenergie wird hierüber dissipiert. NaCl besitzt eine Debye-Frequenz von



$234\text{ cm}^{-1}$  (Pireaux u. a., 1985). Das bedeutet, dass für die Dissipation eines Schwingungsquants von  $2107\text{ cm}^{-1}$  mindestens neun Phononen benötigt werden.

- Schwingungsinduzierte Desorption

Ein kleiner Teil der adsorbierten CO-Moleküle wird durch die Schwingungsanregung desorbiert. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten variieren dabei jedoch erheblich zwischen  $k \leq 10^{-4}\text{ s}^{-1}$  (Chang u. Ewing, 1990) und  $k \leq 5\text{ s}^{-1}$  (Heidberg u. a., 1987b).

### 2.2.4.2 CO auf Übergangsmetallen

Zu vielen Übergangsmetalloberflächen bildet CO stabile Bindungen aus (z. B. Brown u. a., 1998; Hammer u. a., 1996) mit Bindungsenergien bis zu 1,6 eV. Die interne Streckschwingung des Adsorbats findet man häufig im Frequenzbereich um  $2100\text{ cm}^{-1}$ . Die Schwingungslebensdauer solcher Systeme liegt typischerweise im Bereich von Pikosekunden (Tabelle 2.5). Wichtige Charakteristika des Energieflusses für solche Systeme sind:

- Das Substrat besitzt keine Bandlücke.

In Metallsubstraten liegt keine Bandlücke vor. Daher können auch energetisch kleine Anregungen von Adsorbaten effizient ins elektronische System des Substrats dissipiert werden. Dies führt zu einer sehr kleinen Lebensdauer von Adsorbatschwingungen. Auch elektronische Anregungen von Substraten können über denselben Mechanismus schnell wieder gelöscht werden (siehe unten).

- Es kommt häufig zu Interadsorbatdipolkopplung oder substratvermittelter Kopplung der Adsorbatschwingungen (z. B. Hess u. a., 2000b; Cho u. a., 2002; Persson u. Ryberg, 1990, 1981). Folge davon ist die Delokalisierung der Energie der Adsorbatschwingungsanregung.

- Photodesorptionsprozesse sind oft sehr ineffizient.

Angeregte, sog. *heiße* Elektronen in Metallen können mit Oberflächenadsorbaten wechselwirken und diese dabei elektronisch anregen. Diese elektronisch angeregten Adsorbate auf Metallen geben wegen der nicht vorhandenen Bandlücke ihre Energie jedoch sehr schnell wieder ab (Lebensdauer im Femtosekundenbereich (Struck u. a., 1996)). Diese hohe Effektivität von Quenchingprozessen führt dazu, dass Photodesorption in Form von DIET-

Tabelle 2.5: Frequenz und Lebensdauer der internen Streckschwingung von CO auf metallischen Substraten.

System	$\tilde{\nu}[\text{1/cm}]$	$T_1[\text{ps}]$	Referenz
CO/Cu(100)	2086	$2,0 \pm 1,0$	Germer u. a. (1994)
CO/Cu(111)	2074	1,2	Owrutsky u. a. (1992)
CO/Pt(111)	2106	$2,2 \pm 0,3$	Beckerle u. a. (1991)
	$\tilde{2}106$	$2 \pm 1$	Germer u. a. (1993)

Prozessen so gut wie nicht stattfindet bzw. dass nur bei sehr hohen Lichtintensitäten (fs-Laserpulse) DIMET-Prozesse<sup>8</sup> ablaufen. Die gequenchten Adsorbate verbleiben oft in höheren schwingungsangeregten ( $\nu = 2, 3, \dots$ ) Zuständen, die auch schwingungsspektroskopisch nachgewiesen wurden (Hess u. a., 2000a).

### 2.2.4.3 Wasserstoff auf Si-Oberflächen

Ein schwingungsdynamisch gut untersuchtes Adsorbat-Substrat-System ist das von Wasserstoff auf Siliziumoberflächen. Dieses Adsorbat eignet sich vor allem deshalb gut als Musteradsorbat, weil es als einatomiges Adsorbat über keine interne Streckschwingung verfügt. Die Ankopplung der Oberfläche-Adsorbat-Schwingung ans Substrat sollte wegen der gemeinsamen Bedingung einerseits effizient sein. Andererseits ist das Wasserstoffatom ( $m = 1$  amu) erheblich leichter als das Siliziumatom ( $m = 28$  amu), sodass sich aufgrund des Massenverhältnisses überwiegend das H-Atom bewegt. Diese Streckschwingung findet man bei Frequenzen um  $2100 \text{ cm}^{-1}$ .

Untersuchungen zur Schwingungsdynamik von Wasserstoff wurden auf verschiedenen Silizium-Oberflächen durchgeführt (glatte Si(111) und Si(100) sowie gestufte Oberflächen). Dabei wurden auf glatten Oberflächen Schwingungslebensdauern im Nanosekundenbereich gemessen, während sie auf gestuften Oberflächen darunter liegen. Einen Überblick über die Lebensdauer wichtiger Schwingungsmoden gibt Tabelle 2.6.

Die Bandlücke von Silizium ist, wie auch die von Natriumchlorid, erheblich größer als die Energie eines Schwingungsquants. Daher kann eine Energiedissipation durch Anregung heißer Elektronen, wie sie auf Metalloberflächen stattfindet,

<sup>8</sup> DIMET-Prozesse sind den DIET-Prozessen eng verwandt und unterscheiden sich von ihnen dadurch, dass die für die Desorption notwendige Energie in mehreren Anregungsschritten angesammelt wird (»Desorption induced by multiple electronic transition«).

Tabelle 2.6: Frequenz und Lebensdauer der Streckschwingung von Si-H auf Siliziumoberflächen. Modenbezeichnungen auf der gestuften Oberfläche: A = Terrasse, C<sub>2</sub> = auf Stufe, C<sub>3</sub> = vor Stufe.

System	Mode	T[K]	$\tilde{\nu}$ [1/cm]	T <sub>1</sub> [ns]	Referenz
H/Si(111)		95	2085,9	1,4	Guyot-Sionnest u. a. (1990a)
		300	2083,7	0,8	Guyot-Sionnest u. a. (1990b)
		460	2080,8	0,55	Guyot-Sionnest u. a. (1990a)
H/Si(111)	A		2083	0,48	Kuhnke u. a. (1993)
(9° vicinal)	C <sub>2</sub>		2103	0,073	Kuhnke u. a. (1993)
	C <sub>3</sub>		2136	0,056	Kuhnke u. a. (1993)
H/Si(100)		100	2099	1,2 – 8	Guyot-Sionnest u. a. (1995)
-(2 × 1)					

det, hier nicht stattfinden. Auf Grundlage der experimentellen Befunde wurde diskutiert, dass die Dissipation der Schwingungsenergie stattfindet durch Anregung von insgesamt vier Phononen oder alternativ einem Phonon und drei Quanten der Biegeschwingung (Guyot-Sionnest u. a., 1990a, 1995; Andrianov u. Saalfrank, 2001). Neuere Modellrechnungen von Andrianov u. Saalfrank (2006) legen den Schluss nahe, dass für H/Si(100)-(2 × 1) die Relaxation der Streckschwingung durch Anregung von zwei Phononen und zwei Quanten der Biegeschwingung erfolgt.

Ein weiterer beachtenswerter Aspekt ist die Beteiligung von Defekten und Stufen am Abklingen der Si-H-Streckschwingung. Wie in Tabelle 2.6 zu sehen ist, ist die Schwingungslebensdauer auf gestuften Oberflächen deutlich verkürzt. Die kleinsten Schwingungslebensdauern finden sich dabei für auf bzw. an Stufenkanten adsorbiertem Wasserstoff mit Werten von rund 55 ps (Kuhnke u. a., 1993). Daher wird für diese Oberflächen diskutiert, ob ein Transport der Schwingungsenergie durch Interadsorbatdipolkopplung stattfinden kann und Wasserstoffatome auf Stufen als »Abflusskanäle« der Energie ins Festkörperinnere dienen können (Harris u. a., 1993).

Guyot-Sionnest hat außerdem den Einfluss photogenerierter Ladungsträger auf die Schwingungslebensdauer von H/Si(111) untersucht. Bei diesem Experiment wurden durch Einstrahlung von sichtbarem ( $\lambda = 532$  nm) Laserlicht auf eine H/Si(111)-Oberfläche heiße Ladungsträger erzeugt und gleichzeitig die Schwingungslebensdauer gemessen (Guyot-Sionnest, 1993). Eine Wechselwirkung von Schwingungsanregungen in Adsorbaten und photogenerierten Ladungsträgern im Substrat stellte sich dabei als unbedeutend heraus. Lediglich

für hohe Anregungsdichten wurde ein Effekt dadurch beobachtet, dass die Plasmonenresonanz für dieses System in der Nähe der Frequenz der Streckschwingung liegt.

## 3 Experimentelles

### 3.1 Versuchsaufbauten

#### 3.1.1 Das Vakuumsystem für die Summenfrequenzspektroskopie (SFG)

Für die Experimente zur Summenfrequenzspektroskopie und für die sonstigen oberflächenanalytischen Untersuchungen wurde ein Ultrahochvakuumsystem (UHV-System) im Arbeitskreis Hasselbrink an der Universität Essen erstellt. Der zylinderförmige, senkrecht angeordnete Rezipient ( $d = 300 \text{ mm}$ ;  $h = 500 \text{ mm}$ ; Fa. Trinos) umfasst ein Volumen von ca. 40 l.

Die Anlage erreicht einen Basisdruck unterhalb von  $5 \cdot 10^{-11} \text{ mbar}$ . Erzeugt wird dieser durch ein System von zwei Turbomolekularpumpen und einer Membranpumpe. Die Membranpumpe (Pfeiffer MVP015-2,  $\dot{v} = 15 \text{ l/min}$ ) erzeugt dabei das Vorvakuum für die erste Turbomolekularpumpe (Pfeiffer TMU071P,  $\dot{V} = 70 \text{ l/s}$ ). Diese liefert das Vakuum für die differentiell gepumpte Drehdurchführung des Manipulators (siehe nächster Abschnitt) und dient als Vorpumpe für die zweite, den UHV-Rezipienten evakuierende Turbomolekularpumpe (Pfeiffer TMU521P,  $\dot{V} = 520 \text{ l/s}$ ). Zur Reduzierung des Partialdrucks von Wasserstoff und anderen reaktiven Gasen ist das Vakuumsystem außerdem mit einer Titansublimationspumpe (Varian 916-0061 mit Controller 929-0023) mit Kühlschild (Eigenentwurf) ausgestattet, der mittels flüssigem Stickstoff abgekühlt werden kann und damit die Pumpleistung nochmals erhöht (rechnerische Pumpleistung für Wasserstoff ca.  $\dot{V} = 1200 \text{ l/s}$ ). Ein UHV-Kaltkathodenionisationsmanometer (Pfeiffer IKR261 mit Steuergerät TPG262) misst den Druck in der Kammer. Dieser Manometertyp wurde gewählt, da er nicht durch das bei Bayard-Alpert-Messröhren übliche Filament zur Elektronenquelle werden kann und auch keine thermische Gasdesorption erzeugt. Die Kalibrierung des Kaltkathodenmanometers wurde bei Bedarf mittels eines temporär eingebauten Bayard-Alpert-Sensors (Varian UHV-24p) im Bereich niedriger Drücke überprüft. Der Überwachung des Vorvakuums diente ein Pirani-Sensor (Pfeiffer PCR260).

Die Instrumente zur Probenpräparation und Oberflächenanalytik wurden in zwei Ebenen angeordnet, zwischen denen die Probe mithilfe eines dreiachsigen Manipulators (»PM12-250«, Fa. VAb, Verschiebung in  $x$ - und  $y$ -Richtung um  $\pm 12,5 \text{ mm}$  und in  $z$ -Richtung um  $\pm 250 \text{ mm}$  sowie Rotation um die  $z$ -Ach-

se  $\phi$ ) verschoben werden kann. Die Drehdurchführung ist mit zwei differentiellen Pumpstufen ausgestattet, die in diesem Fall gesammelt mit an die erste Turbomolekularpumpe angeschlossen sind. Die Probe ist am unteren Ende der hohlen Manipulatorstange befestigt, die zur Kühlung der Probe mit flüssigem Stickstoff gefüllt werden kann. Der Entwurf des Probenhalters wurde von einem bewährten System der Arbeitsgruppe größtenteils übernommen (Autzen, 2005). Die Konstruktion ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Die  $20 \times 6$  mm große Probe wird mit zwei Klemmen aus 0,2 mm starkem Tantalblech auf zwei Kupferblöcken aufgespannt, von denen sie durch daruntergelegte, 0,1 mm starke Tantalblechstreifen zur Vermeidung von Kupferkontamination getrennt ist. Die Kupferblöcke sitzen auf einem zentralen, mit der Probenhaltestange verbundenen Kupferblock, sind von diesem aber durch zwei Saphirscheiben elektrisch isoliert. Dennoch ist aufgrund der relativ guten Wärmeleitfähigkeit von Saphir bei tiefen Temperaturen eine recht effiziente Kühlung der Probe gewährleistet. Die beiden Kupferblöcke sind über flexible, an den Enden hartverlötete Kupferlitzen mit Leitungen für die elektrische Direktstromheizung der Probe verbunden. Zur Temperaturmessung wird auf den unteren Rand der Probe eine kleine Tantalklammer mit einem angeschweißten *Typ K*-Thermoelement (Ni-CrNi-Thermoelement) aufgesetzt.

Auf der unteren Ebene, der Präparationsebene, sind eine atomare Wasserstoffquelle, eine Argon-Ionenkanone und ein Leckventil zur Hintergrundgasdosierung angeordnet. Auf der oberen Ebene, der Analytikebene, befinden sich die spektroskopischen Fenster für die Summenfrequenzerzeugungsspektroskopie, ein Quadrupolmassenspektrometer und eine Elektronenoptik (Gegenfeldanalysator (retarding field analyzer, RFA) vom Typ Specs ErLEED 4-Gitter-Optik) zur Analyse von Oberflächenstruktur (mittels Beugung langsamer Elektronen (LEED)) und chemischer Zusammensetzung (mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)).

Um die Nachrüstung von bisher nicht vorgesehenen Instrumenten zu ermöglichen, wurden zusätzliche, bis auf weiteres mit Blindflanschen verschlossene Flansche der Größen CF40 und CF63 auf der unteren Ebene und zwischen beiden Ebenen angebracht.

Abbildung 3.2 zeigt eine schematische Darstellung der Vakuumkammer. Diese Abbildung illustriert insbesondere die Anordnung der vakuum- und messtechnischen Komponenten.

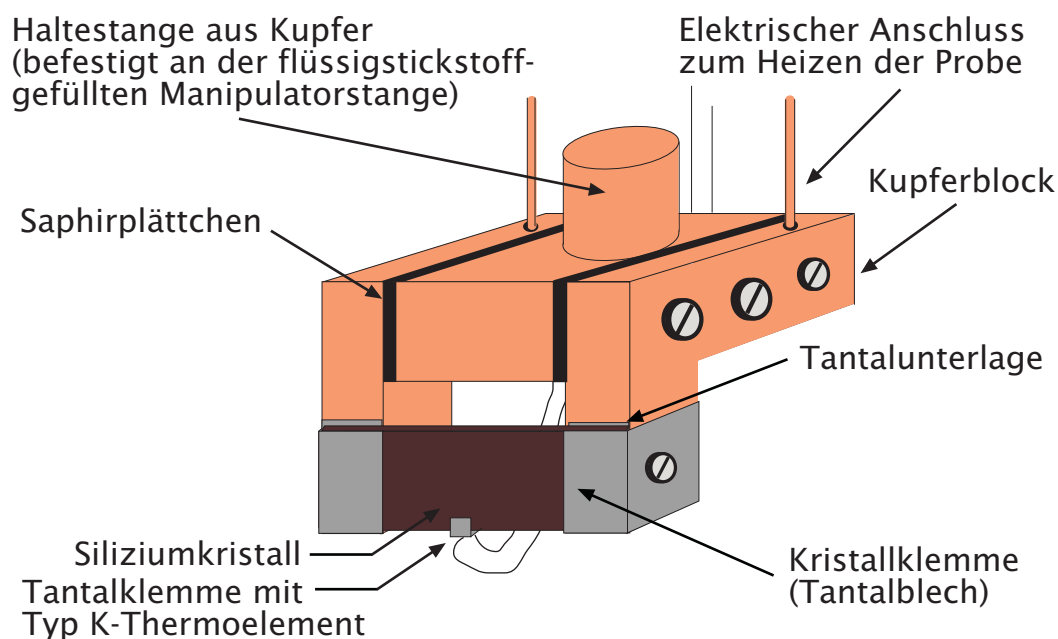


Abbildung 3.1: Konstruktionsskizze des Probenhalters. (Zeichnung: O. Autzen, modifiziert)

#### 3.1.1.1 Anordnung der Fenster für die Spektroskopie

Die analytische Ebene der Vakuumkammer wurde mit fünf Fenstern zum Licht-Ein- und Austritt für die spektroskopischen Experimente ausgestattet. Da die Vakuumkammer so geplant wurde, dass Photodesorptionsexperimente an schwingungsangeregten Adsorbaten möglichst effizient durchgeführt werden können, sollte die erreichbare Anregungsdichte der Adsorbate bei IR-Bestrahlung möglichst groß werden. Die Fenster wurden daher so angeordnet, dass folgende Forderungen gleichzeitig erfüllt sind:

- Die Probenoberfläche soll zum Massenspektrometer zeigen, um desorbierende Moleküle nachweisen zu können.
- Durch das Durchgangsloch in der Ionenquelle des Massenspektrometers soll die Probenoberfläche mit einem UV-Laserstrahl beleuchtet werden können (siehe auch Abschnitt 3.1.1.2).
- Der infrarote Laserstrahl soll in flachem Winkel so auf die Probenoberfläche einfallen können, dass eine maximale Anregungsdichte der Adsorbate erreicht wird.

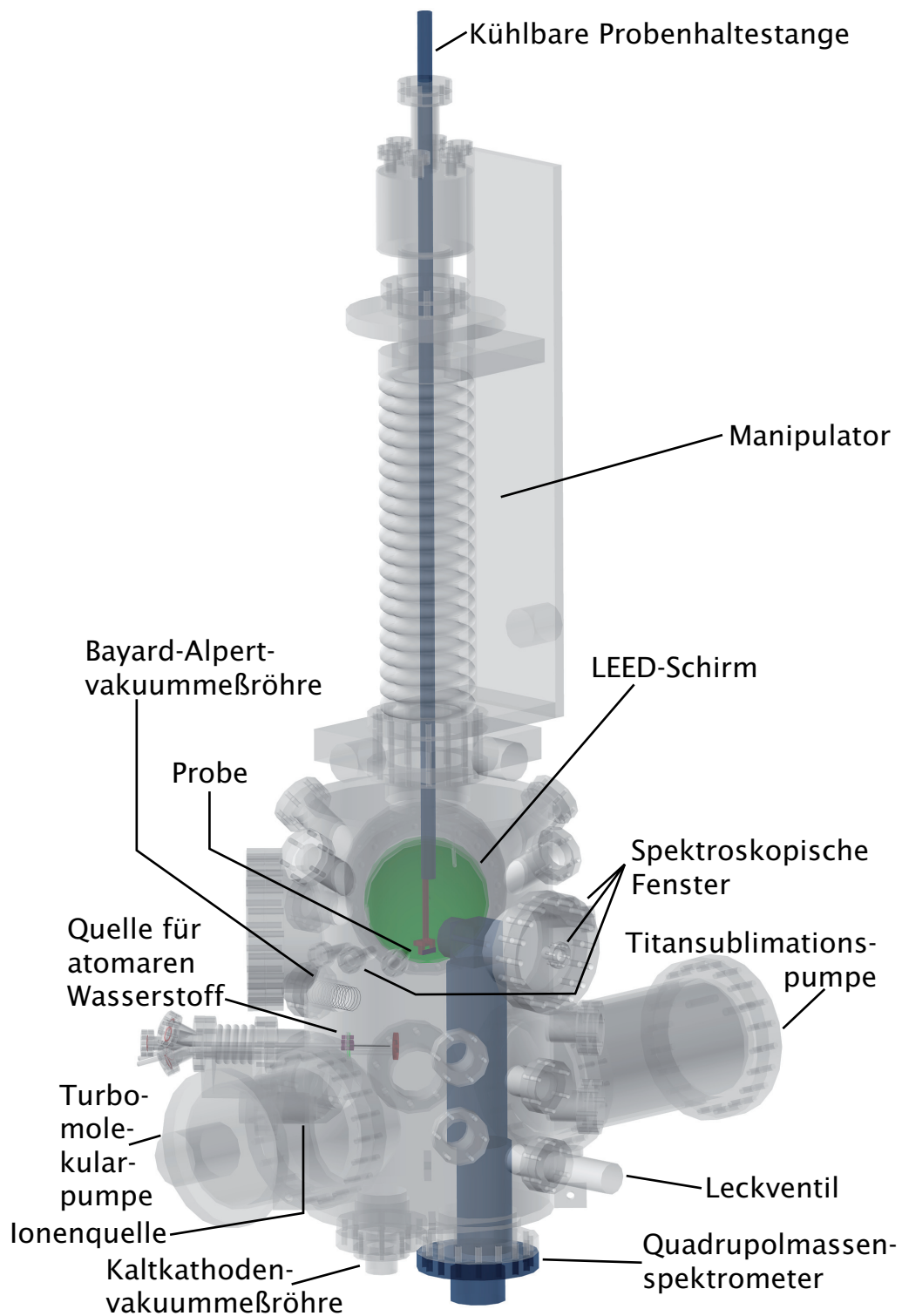


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Vakuumkammer.



Tabelle 3.1: Optimale Einfallswinkel zur Oberflächennormalen für maximale IR-Feldstärke sowie für maximale Lichtabsorption an der Probenoberfläche für die Substrate Platin und Silizium.

	Si	Pt
Winkel für maximale IR-Feldstärke [°]	59,25	75,75
Winkel für maximale IR-Lichtabsorption [°]	73,75	87,25

- Der sichtbare Laserstrahl soll so auf die Probe auftreffen, dass mit akzeptabler Effizienz Summenfrequenzlicht erzeugt werden kann.
- Die in streifendem Einfall auf die Probe auftreffenden Laserstrahlen sollen wieder aus der Kammer herausgeführt werden können, ebenso wie das erzeugte Summenfrequenzlicht.

Für die beim Entwurf der Anlage berücksichtigten Substrate Silizium und Platin<sup>1</sup> wurden mithilfe der Fresnelschen Gleichungen die elektrische Feldstärke in z-Richtung (also parallel zur Oberflächennormalen) und die Absorption in Abhängigkeit vom Einstrahlwinkel errechnet (Abbildung 3.3). Hieraus lassen sich die optimalen Einstrahlwinkel für eine möglichst hohe IR-Feldstärke an der Probenoberfläche und für die maximale Absorption ablesen; sie sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt (an dieser Stelle vielen Dank an Herrn Dr. Detlef Diesing für seine Hilfe).

Die insgesamt sieben für spektroskopische Experimente zur Verfügung stehenden Flansche wurden mit Magnesiumfluoridfenstern (Fa. Bicron, für IR- und UV-Licht) und dielektrisch entspiegelten Kodial-Glas-Fenstern (Vacuum Generators, mit zusätzlich aufgebrachter Antireflexbeschichtung für sichtbares Licht) bestückt. Die Anordnung der Flansche ist in Abbildung 3.4 skizziert. Die Bestückung der Flansche mit Fenstern für die beiden Substrate ist in Tabelle 3.2 aufgeführt. Das in senkrechtem Einfall zur Oberfläche angebrachte Fenster Nr. 1 ist für Photodesorptionsexperimente mit UV-Licht vorgesehen. Wie oben bereits beschrieben, sind die idealen IR-Einfallswinkel für maximale Feldstärke (ideal für Experimente mit hoher Schwingungsanregungsdichte) und maximale Absorption (ideal für spektroskopische Experimente wegen Signalmaximierung) unterschiedlich, woraus sich unterschiedliche Bestückungsvarianten der Flansche ergeben. In der Praxis wird allerdings lediglich die Konfiguration für maximale Anregungsdichte auf Silizium benutzt, welche auch bei spektroskopischen Experimenten zufriedenstellende Ergebnisse liefert.

<sup>1</sup> Spektroskopische Experimente auf Platin mit vibrationsangeregten Adsorbaten waren Teil des ursprünglichen Projektplans, sind aber nicht Gegenstand dieser Arbeit.

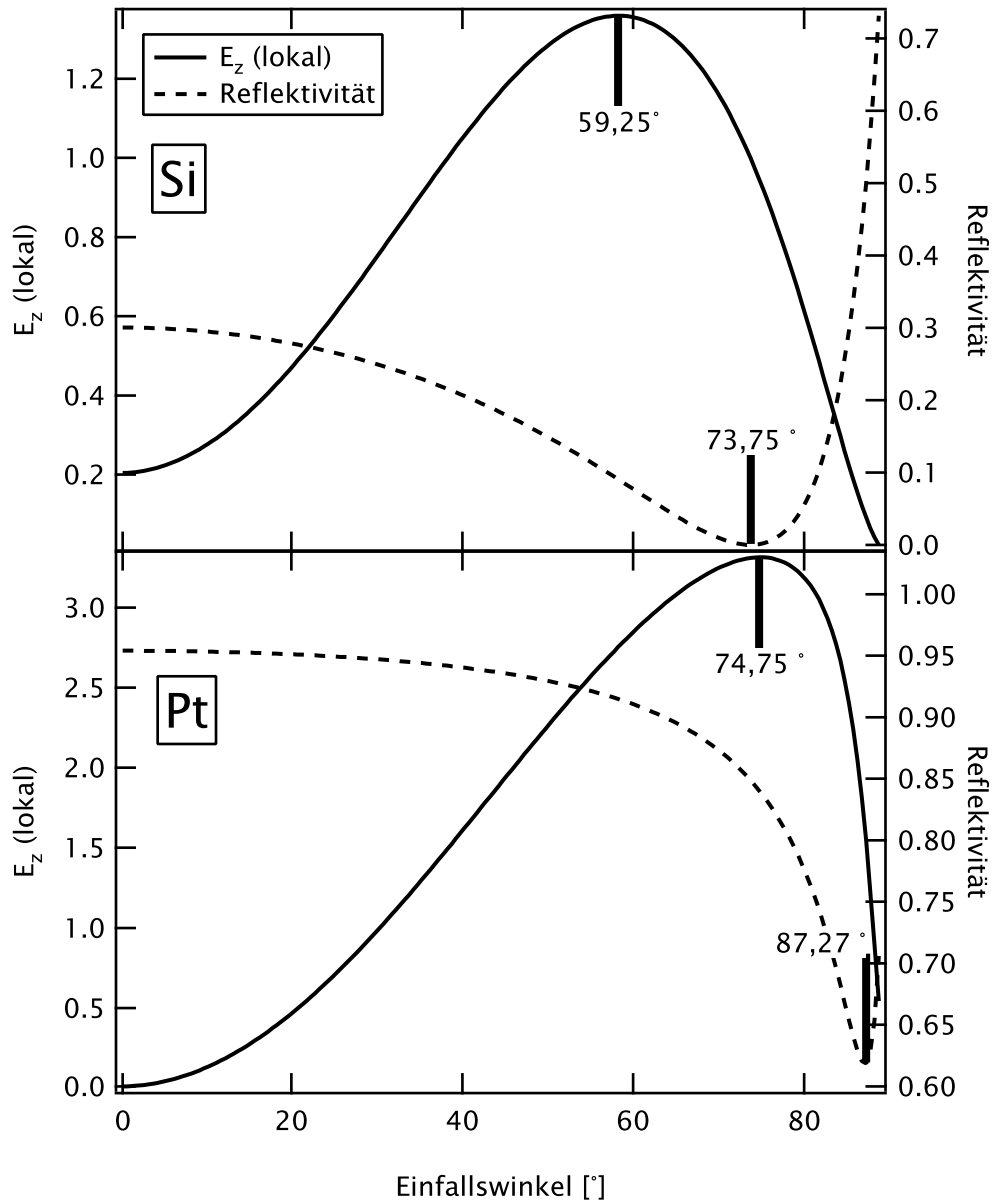


Abbildung 3.3: Lokale elektrische Feldstärke  $E_z$  an der Oberfläche und optische Absorption im Wellenlängenbereich um  $4,75 \mu\text{m}$  in Abhängigkeit vom Einfallswinkel (Winkel zur Oberflächennormalen) für Si und Pt.

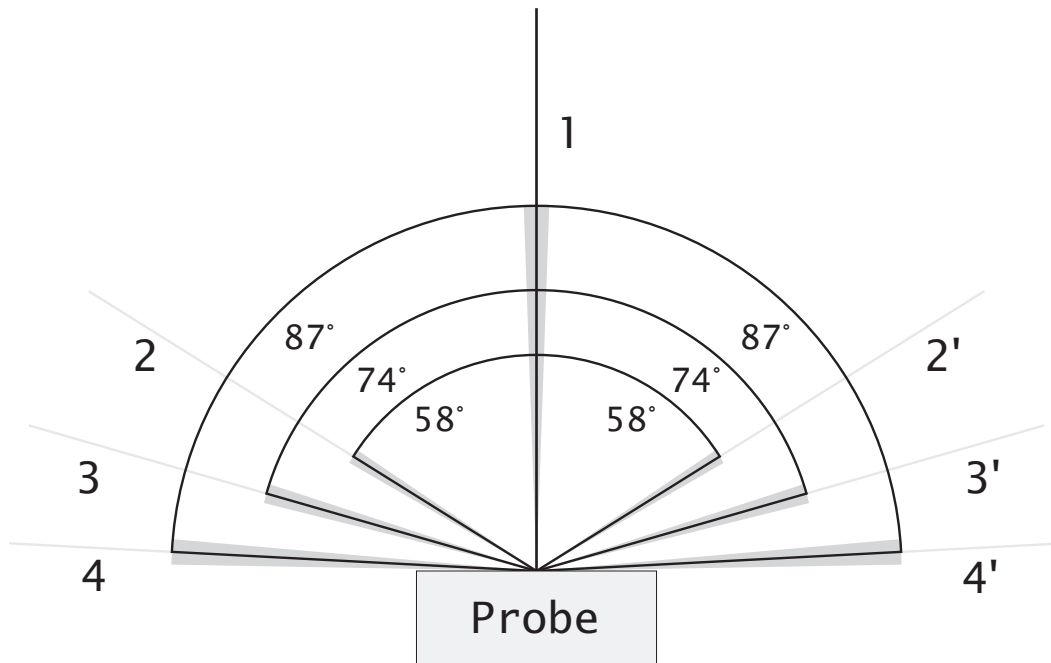


Abbildung 3.4: Ausstattung der Vakuumkammer mit Flanschen für spektroskopische Fenster. Die CF16-Flansche erlauben einen  $\pm 2^\circ$  breiten Einfallsbereich rund um die idealen Einfallswinkel (aus Tabelle 3.1), die durch die grauen Sektoren angedeutet sind.

Tabelle 3.2: Bestückung der Vakuumkammer mit spektroskopischen Fenstern für die Substrate Silizium und Platin.

Substrat und Anwendung	1	2, 2'	3, 3'	4, 4'
Si (max. IR-Feldstärke)	MgF <sub>2</sub>	MgF <sub>2</sub>	Kodial	blind
Si (max. IR-Absorption)	MgF <sub>2</sub>	Kodial	MgF <sub>2</sub>	blind
Pt (max. IR-Feldstärke)	MgF <sub>2</sub>	Kodial	MgF <sub>2</sub>	blind
Pt (max. IR-Absorption)	MgF <sub>2</sub>	blind	Kodial	MgF <sub>2</sub>

#### 3.1.1.2 Das Massenspektrometer

Zur Analyse desorbiert Gasmoleküle (Thermodesorption, Photodesorption) wurde das Vakuumsystem mit einem Quadrupolmassenspektrometer (System MAXM-60, Fa. Extrel) ausgestattet. Das Gerät verfügt über eine Cross Beam-Ionenquelle mit nachgeschalteter Quadrupol-Ablenkeinheit mit 90° Ablenkwinkel, was eine senkrechte Anordnung von Ionenquelle und Quadrupolmassenfilter bedingt. Dies eröffnet die Möglichkeit, durch die Ionenquelle hindurch die Probenoberfläche mit einem Laser zu beleuchten. Bei Photodesorptionsexperimenten können so gleichzeitig in der Oberflächennormalen desorbierende Moleküle vom Spektrometer erfasst und ein senkrechter Lichteinfallwinkel eingehalten werden. Das Massenspektrometer wurde in einer Distanz von 20 mm zwischen Probenoberfläche und Ionenquelle angeordnet.

Die Quadrupol-Ablenkeinheit ermöglicht es außerdem, in gewissem Umfang die erfassten Gasteilchen ihrer kinetischen Energie entsprechend auszuwählen. Von dieser Möglichkeit wurde allerdings in den bisherigen Experimenten kein Gebrauch gemacht.

Zur Detektion der erzeugten Ionen ist das Massenspektrometer mit einem Channeltron zur Sekundärelektronenvervielfachung (Typ »Detech 402AH«) ausgestattet. Das von diesem Detektor erzeugte Signal kann sowohl über einen Elektrometerverstärker verstärkt und von der Spektrometerelektronik verarbeitet werden (für Thermodesorptionsexperimente und Restgasanalytik) als auch direkt einem Einzelionenzählgerät (z. B. Multichannel Scaler zur zeitaufgelösten Erfassung photodesorbierter Moleküle (Flugzeit-Spektroskopie, TOF-Spektroskopie)) zugeführt werden.

#### 3.1.1.3 Die Quelle für atomaren Wasserstoff

Zur Probenpräparation mittels atomarem Wasserstoff wurde das Vakuumsystem mit einer Wasserstoffquelle, basierend auf einer geheizten Kapillare, ausgestattet. Der Entwurf der Quelle erfolgte dabei analog dem Entwurf von Bischler u. Bertel (1993) mit einigen Modifikationen. Bei dieser Konstruktion wird molekularer Wasserstoff durch eine Wolframkapillare geleitet, welche durch Elektronenstoß geheizt wird. Um den Einfluss von Strahlungswärme und gestreuten Elektronen auf die Probe in Grenzen zu halten, wird die Quelle durch eine wasergekühlte Kupferblende mit zentraler Öffnung von der Probe getrennt.

Um eine einseitige Heizung der Kapillare zu vermeiden, wie sie beim Entwurf der Wasserstoffquelle nach Bischler u. Bertel (1993) mit einem kurzen, geraden, an einer Seite der Kapillare angebrachten Filament auftreten kann, wurde bei

dieser Wasserstoffquelle ein in Form einer Schraubenfeder um die Kapillare herum angebrachtes Filament benutzt (Tschersich, 2002). Das Filament wurde auf Erdpotential gehalten. Die Kapillare wurde mithilfe einer Macor-Glaskeramikhülse elektrisch isoliert befestigt und an ihr eine positive Hochspannung angelegt. Auf diese Weise wurden die freigesetzten Elektronen ausschließlich auf die Kapillare hin beschleunigt. Es wurde damit vermieden, dass andere Anlagenteile durch beschleunigte Elektronen geheizt oder beschädigt wurden. Allerdings besteht bei dieser Konstruktionsweise auch die Gefahr, positiv geladene Wasserstoffionen zu erzeugen. Mit dieser Konstruktion wurde eine gleichmäßige Heizung der Kapillare erreicht, deren heißeste Stelle die Kapillarspitze war. Erreicht werden konnten Höchsttemperaturen der Kapillarspitze von 3000 K (gemessen durch ein optisches Pyrometer). Abbildung 3.5 zeigt schematisch den Aufbau der Quelle. Die Quelle erlaubt das vollständige Belegen einer Siliziumprobe mit Wasserstoff (bis zur gesättigten ( $2 \times 1$ ), ( $3 \times 1$ ) oder ( $1 \times 1$ )-rekonstruierten Oberfläche) innerhalb einiger Minuten bei Kammerhintergrundgasdrücken im Bereich von  $10^{-8}$  mbar. Es konnten hohe Spaltungseffizienzen und schmale Öffnungswinkel des Ausströmkegels von rund  $10^\circ$  (Raumwinkel) erreicht werden (Han, 2003).

Eine detaillierte Beschreibung und Charakterisierung dieses Geräts findet sich bei Han (2003).

#### 3.1.2 Das Vakuumsystem für die Oberflächen-Infrarotspektroskopie (RAIRS)

Für die Experimente zur Oberflächen-Infrarotspektroskopie wurde ein Aufbau der »Surface Science«-Arbeitsgruppe an der Universität Leiden (Mischa Bonn, Ludo Juurlink, ehem. Aart Kleyn) verwendet. Bei dem Vakuumsystem »POTVIS« (Backus, 2005; Jenniskens u. a., 1997) handelt es sich um ein horizontal aufgebautes System mit getrennten Kammern für Experimente unter UHV-Bedingungen und Probenpräparation bei höheren Partialdrücken. Die Ausstattung der Kammer umfasst einen thermischen Molekularstrahl, ein Hintergrundgasdosiersystem (Leckventile), spektroskopische Fenster zur Durchführung von oberflächeninfrarotspektroskopischen (RAIRS) und laserspektroskopischen (u. a. SFG, LID) Experimenten und zwei Quadrupolmassenspektrometer. Die Probe kann über ein Durchflusskühlsystem mit flüssigem Stickstoff bis auf 80 K abgekühlt und durch Elektronenbeschuss von hinten geheizt werden, indem das elektronenfreisetzende Filament auf Masse gelegt und an die Probe eine regelbare Hochspannung angelegt wird. Die Temperatur der Probe wird über ein *Typ K*-Thermoelement gemessen.

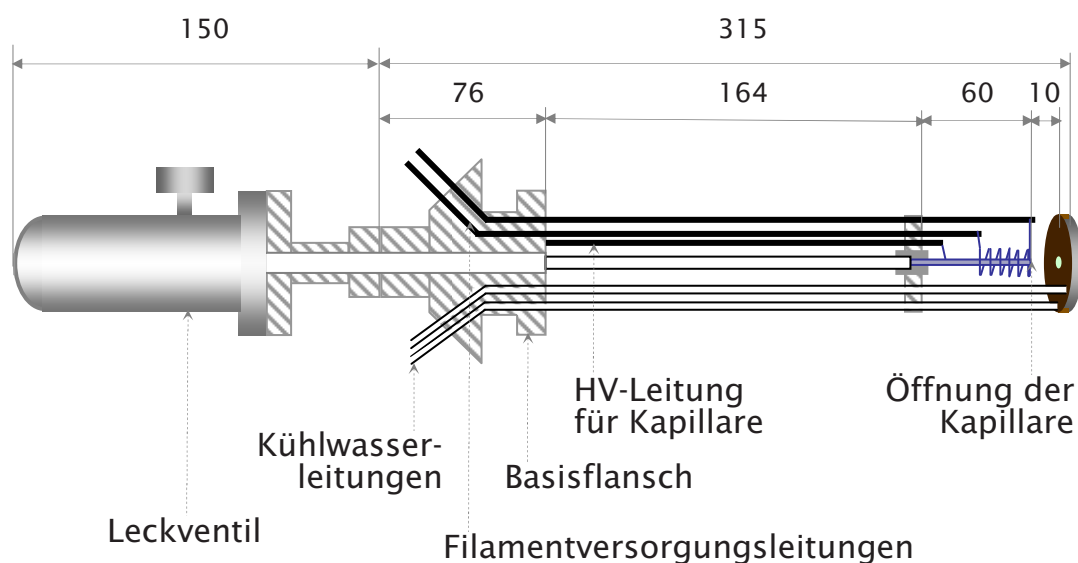


Abbildung 3.5: Zeichnung der Quelle für atomaren Wasserstoff. Der wassergekühlte Kupferschild schirmt die Probe weitgehend gegen Wärmestrahlung und gestreute Elektronen aus der Wasserstoffquelle ab. Die Schraubenfederform des Filaments sorgt für eine gleichmäßige Heizung der Kapillare von allen Seiten. (Zeichnung: X. Han)

Zur Infrarotabsorptionsspektroskopie von Oberflächenadsorbaten dient ein kommerzielles Fourier-Transform-(FTIR)-Infrarotspektrometer vom Typ »Bio-Rad FTS175« mit der Möglichkeit eines externen Strahlengangs, gesteuert mit der Gerätesoftware »Bio-Rad Win-IR 414«. Der im Gerät zur Messung erzeugte IR-Lichtstrahl wird dabei durch einen fokussierenden Spiegel im Winkel von  $85^\circ$  zur Oberflächennormale auf die Probe geleitet. Durch einen Drahtgitterpolarisator wird die  $s$ -Komponente des Strahls zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses entfernt. Der von der Probe reflektierte Strahl wird schließlich durch einen identischen Spiegel auf einen extern angebrachten HgCdTe-Detektor geleitet. Eine vollständige Zeichnung des Strahlengangs findet sich bei Jenniskens u. a. (1997).

### 3.1.3 Der optische Aufbau für die SFG-Spektroskopie

#### 3.1.3.1 Anforderungen

Der Aufbau des Strahlengangs für die Summenfrequenzerzeugungsspektroskopie erfolgte unter Berücksichtigung folgender Aufgabenstellungen:

- Aufnahme von Schwingungsspektren

- Messung der Schwingungslebensdauer  $T_1$  (Energielebensdauer)
- Messung der Dephasierungszeit  $T_2$  (sog. *FID*-Messung)
- UV-Bestrahlung der Oberfläche und parallele Aufnahme von Spektren

Dazu wurden insgesamt vier Strahlen in drei verschiedenen Wellenlängen benötigt:

- Resonanter IR-Strahl kleiner Pulsenergie in streifendem Einfall (IR-Abfragestrahl, »Probe«)
- Resonanter IR-Strahl großer Pulsenergie in streifendem Einfall (IR-Anregestrahl, »Pump«)
- Sichtbarer Lichtstrahl in streifendem Einfall (zur Anregung des Raman-Übergangs, »Upconversion pulse«)
- UV-Lichtstrahl in senkrechtem Einfall (zur Photodesorption und Erzeugung heißer Elektronen)

Der zu diesem Zweck erstellte optische Aufbau wird im Folgenden erläutert.

#### 3.1.3.2 Lichterzeugung und Intensitätsregelung

Alle für das Experiment benötigten Lichtstrahlen werden durch ein Lasersystem der Fa. Ekspla, bestehend aus einem aktiv-passiv modenkoppelnden Nd:YAG-Laser (PL2143A/20), einer Harmonik-Einheit und einem optisch-parametrischen Generator (PG501DFG), erzeugt. Der mit einem sättigbaren Absorber arbeitende Nd:YAG-Laser erzeugt mit einer Wiederholrate von 20 Hz Pulse von 22 ps Dauer und einer Wellenlänge von 1064 nm. In der Harmonik-Einheit werden aus diesem Licht in BBO-Kristallen Licht der zweiten (532 nm) und vierten (266 nm) Harmonischen erzeugt. Ein kleiner Teil der zweiten Harmonischen wird dabei zunächst abgetrennt und zur Erzeugung der vierten Harmonischen verwendet. Diese beiden Strahlen verlassen dann zusammen die Harmonikeinheit und werden außerhalb des Geräts separiert zur Verwendung in den Experimenten. Der verbleibende, größere Teil der zweiten Harmonischen und ein Teil der Fundamentalen dienen als Pumplicht für den optisch-parametrischen Generator. Der sichtbare Lichtstrahl pumpt hier einen optisch-parametrischen Oszillator (OPO) mit nachgeschalteter Verstärkerstufe (OPA). Die erzeugten *Signal*- (680 – 1064 nm) und *Idler*-Wellen (1064 – 2300 nm) stehen dann an Ausgängen des Geräts zur Verfügung. Alternativ kann die Idler-Welle zur Differenzfrequenzerzeugung (DFG) mit der Fundamentalen des Pumplasers in einem

AgGaS<sub>2</sub>-Kristall genutzt werden, um durchstimbare Infrarotstrahlung im Wellenlängenbereich 2300 – 10000 nm zu erhalten. Vor dem Verlassen des Gerätes wird diesem Lichtstrahl als Justagehilfsmittel ein sichtbarer roter Diodenlaserstrahl überlagert.

Zur Regelung der Intensität des sichtbaren Lichtstrahls dient ein diffraktiver Strahlabschwächer, der mithilfe geätzter optischer Gitter verschiedener Linientiefe einen einstellbaren Anteil des Lichts durch Beugung aus dem Strahl entfernt. Die Polarisationsrichtung dieses Lichtstrahls kann durch eine drehbare Verzögerungsplatte (Verzögerung  $\lambda/2$ ) beeinflusst werden. Zur Intensitäts- und Polarisationsregelung des UV-Lichtstrahls wird eine Anordnung aus Verzögerungsplatte (Verzögerung  $\lambda/2$ ) und Rochon-Prisma (zur Ausrichtung der Polarisationsebene und anschließenden Abtrennung der unerwünschten Komponente) verwendet. Der Infrarotlichtstrahl wurde üblicherweise in voller Intensität verwendet. Die Polarisationsrichtung des IR-Lichtstrahls konnte, falls gewünscht, mithilfe eines im 90°-Winkel aufgebauten Periskops gedreht werden und erlaubte damit *s*- und *p*-Polarisation auf der Probenoberfläche.

Die beiden infraroten Strahlen werden mithilfe eines Strahlteilers im Verhältnis 0,7/0,3 (bei 4760 nm) aus dem DFG-Ausgangsstrahl des optisch-parametrischen Generators erzeugt, oder, falls lediglich ein Lichtstrahl benötigt wird, wird dieser in voller Intensität verwendet. Der IR-Anregestrahl kann außerdem computergesteuert mithilfe eines elektromagnetischen Verschlusses gesperrt werden. Die zweite und die vierte Harmonische der Fundamentalen des Nd:YAG-Lasers (532 nm und 266 nm) spielen dabei die Rolle des oben erwähnten sichtbaren und des UV-Laserstrahls. Der UV-Laserstrahl wurde ebenfalls mit einem computergesteuerten elektromagnetischen Verschluss ausgestattet.

#### 3.1.3.3 Zeitliche Synchronisation der Lichtpulse

Der Strahlengang des infraroten Abfragepulses weist als einziger Strahlengang eine feste Länge auf. Alle anderen Strahlengänge sind mit auf Schrittmotorverschiebetischen aufgebauten Verzögerungsstrecken ausgestattet, um die Lichtpulse zeitlich aufeinander abzustimmen und zeitaufgelöste Messungen ausführen zu können.

Die Verzögerungsstrecke für den grünen Lichtstrahl ist auf einem Verschiebetisch mit einem maximalen Verstellweg von 7,5 cm als planare Retroreflektoranordnung aus zwei dielektrischen Spiegeln aufgebaut. Der Strahlengang ist einfach geführt, was einen Verstellbereich von 500 ps ergibt. Da diese Verzögerungsstrecke im Wesentlichen benötigt wird zur Synchronisation der Pulse, zur Pulsdauermessung und zur FID-Aufnahme, ist dieser Bereich ausreichend.



Aufgrund der planaren Anordnung der Spiegel ist dieser Aufbau allerdings anfällig gegen Unebenheiten der Verschiebetischfahrbahn. Diese können zu einer Kippung des reflektierten Strahls in der vertikalen Ebene führen, was insbesondere bei langen abgehenden Strahlengängen störend sein kann. Da der grüne Lichtstrahl unfokussiert verwendet wird und an der Probe deutlich größer als notwendig ist, kann das jedoch toleriert werden.

Die Verzögerungsstrecke für den infraroten Anregestrahl ist aufgrund des gewünschten zeitlichen Messbereiches von 4 ns auf einem Verschiebetisch mit einem Verstellweg von 30 cm aufgebaut mit doppelt gelegtem Strahlengang.<sup>2</sup> Um eine Verkippung des abgehenden Strahls durch Fahrbahnunebenheiten zu minimieren, wurden auf dem Schlitten des Verschiebetisches zwei »Katzenaugen« (dreidimensionale Retroreflektoren) mit Goldbeschichtung montiert.

Der UV-Lichtstrahl ist wiederum über eine einfache Verzögerungsstrecke geführt, die mit einem Verstellweg von 30 cm einen Verstellbereich von 2 ns erzeugt. Aufgrund des nicht ganz einwandfreien Fahrbahnzustands des verwendeten Verschiebetisches wurde auch hier ein Katzenauge (Beschichtung: Aluminium mit Quarzabdeckung) verwendet.

#### 3.1.3.4 Probenbestrahlung

Zur Durchführung der spektroskopischen Experimente wurde die Probe, wie in Abbildung 3.6 gezeigt, so positioniert, dass die infraroten und sichtbaren Lichtstrahlen in streifendem Einfall sowie der UV-Lichtstrahl in senkrechtem Einfall eingestrahlt werden konnten und die Oberflächennormale der Probe zum Massenspektrometer zeigte (im Hinblick auf zukünftige Photodesorptionsexperimente).

Der sichtbare Lichtstrahl weist bereits im unfokussierten Zustand eine ausreichende Leistungsdichte auf<sup>3</sup> und wird daher unfokussiert verwendet. Der Strahldurchmesser wird zur Streulichtreduktion mithilfe einer Lochblende von 1 mm Durchmesser reduziert, bevor er in streifendem Einfall auf die Probe fällt und einen Fleck von ca.  $1 \times 2$  mm Durchmesser und näherungsweise rechteckigem Intensitätsprofil erzeugt.

Beide infraroten Laserstrahlen werden zunächst parallel übereinander in einem Abstand von ca. 12 mm geführt und dann mithilfe einer Linse aus  $\text{CaF}_2$  mit einer Brennweite von  $f = 500$  mm auf einen gemeinsamen Punkt auf der Pro-

---

<sup>2</sup> In einer früheren Version des Aufbaus mit 2 ns Messbereich fand ein Verschiebetisch mit 15 cm Verstellweg Verwendung.

<sup>3</sup> Eine höhere Leistungsdichte auf der Probe (durch Fokussieren) führte in der Tat zu Ablationsschäden.

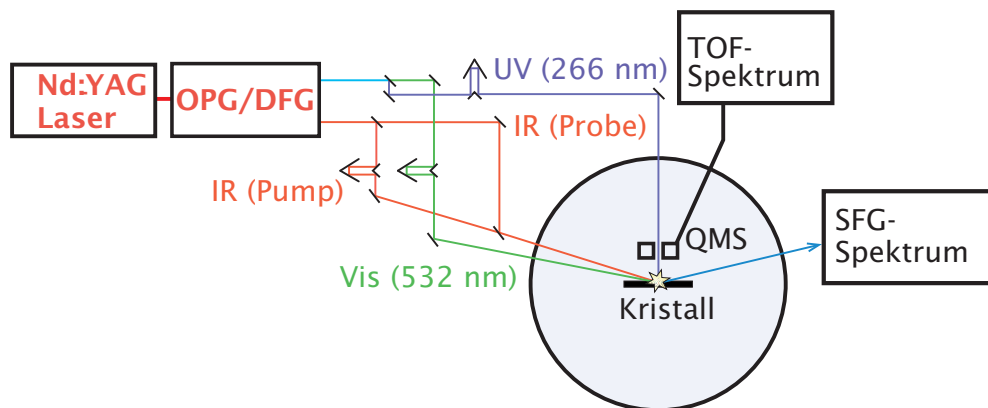


Abbildung 3.6: Prinzipskizze des Strahlengangs des Laseraufbaus. Dargestellt sind die Strahlengänge der vier Lichtfarben: Infrarot (Anrege- und Abfragestrahl, rote Linie), Sichtbar (532 nm, grüne Linie), Ultraviolett (266 nm, violette Linie) und erzeugtes Summenfrequenzlicht (hellblaue Linie). Durch verstellbare Verzögerungsstrecken können die Pulse zeitlich gegeneinander verschoben werden. Bei Photodesorptionsexperimenten liefert das Massenspektrometer ein zeitaufgelöstes Zählsignal (»Flugzeitspektrum«, »TOF-Spektrum«, siehe dazu auch Abschnitt 3.1.4.2).

benoberfläche fokussiert. Ein genauer Überlapp der beiden Strahlen auf der Probenoberfläche konnte erreicht werden, indem beide Strahlen hinter der fokussierenden Linse durch zwei dicht beieinander angeordnete, einzeln bewegliche rechteckige Goldspiegel individuell ausgerichtet wurden. Durch diese kompakte Anordnung gelingt es auch, beide Infrarotstrahlen zusammen durch das relativ kleine  $\text{MgF}_2$ -Fenster (nutzbarer Durchmesser ca. 12 – 15 mm) der Vakuumkammer zu führen. Die Verwendung einer vergleichsweise langbrennweitigen Linse ist notwendig, damit am Vakuumfenster beide auf einen gemeinsamen Punkt fokussierten Strahlen bereits so nahe beieinander liegen, dass der Fensterrand nicht mehr getroffen wird. Der effektive Fokusedurchmesser beider Strahlen auf der Probe liegt bei ca.  $2 \times 1$  mm. Als Orientierungshilfe bei der Strahljustage dient der sichtbare Diodenlaserstrahl aus der OPG-Einheit. Im Messbetrieb wird der von der Probe reflektierte IR-Lichtstrahl in einen pyroelektrischen Detektor vom Typ »Molelectron J4-09« geleitet, der gleichzeitig zur Strahlintensitätsüberwachung und als Strahlfalle dient.

Der UV-Lichtstrahl wird mithilfe einer verstellbaren Irisblende auf einen Strahldurchmesser unter 3 mm reduziert und durch das Loch in der Ionenquelle des Massenspektrometers ( $\varnothing 3$  mm) unfokussiert senkrecht auf die Probenoberfläche geführt. Als Justagehilfe wird diesem Strahl ein roter HeNe-Laserstrahl überlagert.

### 3.1.3.5 Separation und Detektion des SFG-Lichts

Das auf der Probenoberfläche entstandene Summenfrequenzlicht nimmt aufgrund der Impulserhaltung einen Weg um einige Grad vom sichtbaren Strahl abweichend in Richtung des reflektierten IR-Strahls:

$$\beta = \arcsin \left( \frac{\sin \alpha}{(1/\lambda_{\text{vis}} + 1/\lambda_{\text{IR}}) \lambda_{\text{IR}}} \right) \quad (3.1)$$

(mit  $\alpha$  = Winkel zwischen den einfallenden Strahlen (IR und vis.),  $\beta$  = Winkel zwischen sichtbarem Licht und SF-Licht und den Wellenlängen  $\lambda$ ). Für den verwendeten Aufbau beträgt  $\alpha = 16^\circ$  (Winkel zwischen den Fenstern). Mit  $\lambda_{\text{vis}} = 532 \text{ nm}$  und  $\lambda_{\text{IR}} = 4764 \text{ nm}$  erhält man damit  $\beta = 1,5^\circ$ . In einer Entfernung von 1700 mm vom Entstehungsort beträgt die Distanz beider Strahlen ca. 45 mm. Hier fällt der restliche grüne Lichtstrahl auf einen auch als Justagehilfe dienenden Schirm, und der Summenfrequenzstrahl wird durch einen Spiegel in Richtung des Detektors geleitet. Durch einen vor dem Detektor angeordneten dreh- und entfernbaren Dünnpolarisationsfilter lässt sich die Polarisationsrichtung des detektierten Lichts einschränken.

Ein problematischer Punkt bei der Detektion des wenig intensiven Summenfrequenzlichts (Wellenlänge um 480 nm, Intensität der Größenordnung bis 100 Photonen/puls) ist die Entstehung von grünem und UV-Streulicht an optischen Komponenten auf dem Lasertisch und durch unerwünschte Reflexionen an transmissiven Bauteilen. Um den Einfall vor allem von grünem Streulicht in den Detektor gering zu halten, wurden vor diesen ein holographischer Kantenfilter (Transmission:  $10^{-6}$  bei 532 nm; 0,7 bei 480 nm) und ein dielektrischer Interferenzfilter (Transmission:  $7 \cdot 10^{-6}$  bei 532 nm; 0,7 bei 480 nm) platziert (Gesamtunterdrückung der 532 nm-Linie von ca.  $10^{-11}$  bei einer effektiven Nutzlichttransmission von 0,5.). Da der holographische Kantenfilter nur bei nahezu senkrechtem Lichteinfall seine effektive Trennwirkung entfaltet, wurde der Lichteinfall durch ein davorgesetztes 350 mm langes schwarzes Rohr mit einem Innendurchmesser von 12,5 mm auf nahezu senkrechten Einfall eingeschränkt. Das grüne Streulicht ließ sich auf diese Weise sehr effizient unterdrücken.

Kritischer ist dagegen die Vermeidung von ultravioletterem Streulicht bei Photodesorptionsexperimenten. Das Streulicht dieses Laserstrahls erzeugt beim Auftreffen auf Oberflächen Fluoreszenzlicht im Bereich größerer Wellenlängen ( $\lambda > 266 \text{ nm}$ ). Das Licht im Transmissionsbereich des Filteraufbaus vor dem Detektor lässt sich prinzipbedingt nicht ausfiltern. Auch bei Vermeidung von potentiellen UV-Streulichtquellen im »Sichtbereich« des Detektoraufbaus konnte keine vollständige Unterdrückung erreicht werden. Da die verbliebene Intensität

jedoch konstant und hinreichend klein ist, lässt sie sich durch Grundlinienmessung und -subtraktion erfassen.

Bei dieser Art des Wellenlängenseparationsaufbaus kann innerhalb eines Experiments der durchzustimmende Wellenlängenbereich nicht beliebig groß gewählt werden, da es aufgrund der Impulserhaltung bei der Bildung der SFG-Photonen zu einer kleinen Richtungsänderung des SFG-Lichtstrahls kommt und der Detektor bei größeren Abweichungen von der justierten Optimalwellenlänge nicht mehr vollständig ausgeleuchtet wird. Diese Eigenschaft des Aufbaus wird in Abschnitt 4.2 charakterisiert.

Als Detektor dient ein Photomultiplier vom Typ »RCA 1P28«. Dieser Multiplier verfügt über 9 Dynoden und erreicht bei einer Betriebsspannung von 1 kV eine spezifizierte Stromverstärkung von  $2,5 \cdot 10^6$ . Die CsSb-Kathode erreicht eine maximale Quanteneffizienz von 19 % (bei  $\lambda = 340 \pm 50$  nm). Eine Empfindlichkeitsverlaufskurve dazu liegt nicht vor. Für unsere Experimente bei Wellenlängen um 480 nm schätze ich die Quanteneffizienz auf etwa 15 % ab.

#### 3.1.4 Steuerung, Versorgung, Messwerterfassung und Software

##### 3.1.4.1 Zentrale Ansteuerung

Die zentrale Mess- und Steuerelektronik des Experiments wurde unter der Prämisse entworfen, einen Großteil der Ausstattung durch einen Computer steuerbar zu gestalten und damit auch länger dauernde und komplexere experimentelle Abläufe (teil)automatisiert ablaufen lassen zu können. Zu diesem Zweck wurde der zentrale Computer, ein System auf Basis eines Prozessors vom Typ »AMD AthlonXP 1700+« mit dem Betriebssystem »Microsoft Windows 2000 Professional«, ausgestattet mit einer zusätzlichen Ethernet-Karte, einer IEEE488-Hostadapterkarte vom Typ »National Instruments NI-488«, einer Mehrzweck-Mess-und-Steuerkarte vom Typ »National Instruments PCI-6024E« und insgesamt zehn RS232-Schnittstellen. Die Mess-und-Steuerkarte stellt sechzehn analoge Eingänge, zwei analoge Ausgänge, acht digitale Ausgänge und diverse verschiedenartige Takteingänge zur Verfügung.

Für die meisten Experimente wurden Programme verwendet, die mithilfe der graphischen Programmierumgebung »LabVIEW 6.1« selbst erstellt wurden. Für die Arbeit mit dem Massenspektrometer und dem RFA (LEED und AES-Spektrenaufnahme) wurden die mitgelieferten Programme »Merlin Automation« und »RFA-PC« verwendet.

Abbildung 3.7 zeigt die Signalflüsse und -arten der Systemkomponenten, auf die in den folgenden Abschnitten näher eingegangen wird.

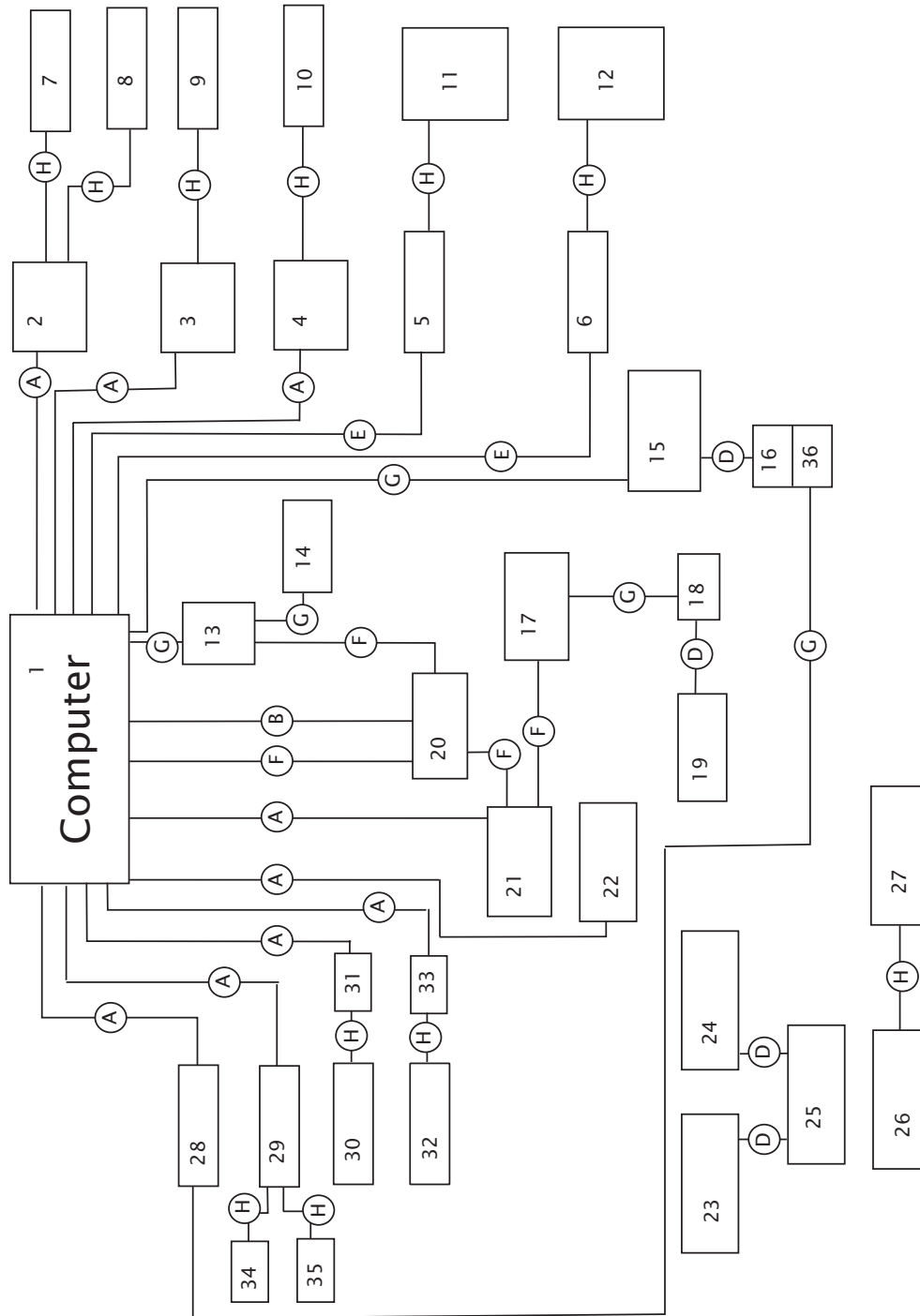


Abbildung 3.7: Schema der Kommunikation von elektronischen Komponenten des Experiments mit dem Mess- und Steuerrechner.  
Eine Legende findet sich in den Tabellen 3.3 (Einheiten) und 3.4 (Leitungen).

Tabelle 3.3: Legende zu Abbildung 3.7: Gerätebezeichnungen.

Nr.	Funktionsbezeichnung	Hersteller	Modell
1	PC mit Windows 2000		
2	Schrittmotorcontroller	Micos	SMC-basic
3	Schrittmotorcontroller	Micos	MOCO
4	Schrittmotorcontroller	isel	IT108
5	Treiber für Shutter	Eigenbau	
6	Treiber für Shutter	Eigenbau	
7	Verschiebetisch	Micos	VT-80 75 mm
8	Verschiebetisch	Micos	VT-80 150 mm
9	Verschiebetisch	Micos	LS-180 300 mm
10	Verschiebetisch	isel	3455
11	Shutter	Uniblitz	VS25S2T0
12	Shutter	OWIS	X47.280.0040A
13	Sample-and-Hold-Verstärker	FHI-ELAB	#1674
14	Pyroelektrischer Detektor	Molelectron	J4-09
15	Regelbares Schaltnetzteil	Delta	SM-7020-D
16	Probenkristall		
17	Digitales Oszilloskop	Tektronix	TDS5034
18	Photomultiplier	RCA	IP28
19	Hochspannungsnetzteil	fug	MCL14-2000
20	Verzögerungs- und Pulsgenerator	SRS	DG535
21	Laser	Ekspla	PL2143A/20
22	OPG	Ekspla	PG501DFG
23	Regelbares Schaltnetzteil	Delta	SM-1540-D
24	Hochspannungsnetzteil	Heinzinger	PNC1500-100ump
25	Quelle für atomaren Wasserstoff	Eigenbau	
26	Ionenquellenversorgung	SPECS	IQE11-A
27	Sputterkanone	SPECS	IQE11/35
28	Temperaturregler	Eurotherm	902P
29	Druckanzeigeeinheit	Pfeiffer	TPG262
30	Elektronenoptik (RFA)	SPECS	
31	Steuer- und Messeinheit für RFA	SPECS	ErLEED3000
32	Quadrupolmesskopf	Extrel	
33	Massenspektrometer	Extrel	MAXM-60
34	Kaltkathodenvakuummesskopf	Pfeiffer	IKR270
35	Pirani-Vakuummesskopf	Pfeiffer	TPR265
36	Thermoelement (Typ K (Ni/CrNi))		

Tabelle 3.4: Legende zu Abbildung 3.7: Leitungsarten.

Nr.	Funktionsbezeichnung
A	RS232
B	GPIO
C	Ethernet
D	Versorgungsspannung
E	Digitale Steuersignale
F	Trigger
G	Analoge Signalleitungen
H	Komplexe und herstellereigene (vieladrige) Steuerleitungen

### 3.1.4.2 Optischer Aufbau

Das Herzstück des optischen Aufbaus ist das Lasersystem, das alle für das Experiment benötigten Laserpulse produziert. Pumplaser (Typ »Ekspla PL2143A/20«) und optisch-parametrischer Generator (Typ »Ekspla PG501DFG«) können vom Steuerrechner über RS232-Schnittstellen gesteuert werden bzw. es kann der Gerätestatus ausgelesen werden. Als passiv modenkoppelnder Laser ist der Pumplaser nicht in der Lage, präzise auf ein extern bereitgestelltes Synchronisationssignal zu reagieren. Als Zeitbasis für alle weiteren Abläufe während der Spektrenaufnahme dienen daher die vom Pumplaser erzeugten Synchronisationssignale »SYNC1« und »SYNC2« (auf ECL-Pegel, d. h.  $-1,7 \dots -0,9$  V), die beim Anschwingen des Pulszuges im Laser und beim Auskoppeln des Pulses aus dem Laserresonator erzeugt werden. Der erstgenannte der beiden Pulse wird verwendet zum Ansteuern des programmierbaren digitalen Verzögerungs- und Pulsgenerators »DG535« (Fa. SRS), da er einige Mikrosekunden vor dem Lichtpuls abgegeben wird und daher auch langsamer reagierende Geräte rechtzeitig ausgelöst werden können. Dieser Pulsgenerator erzeugt in einstellbaren Abständen nach einem vorgegebenen Triggersignal bis zu vier verschiedene Triggerpulse (eingestellt auf TTL-Signalpegel, d. h.  $0 \dots 5$  V). Er erzeugt die Triggersignale für den Sample-and-Hold-Verstärker (»S/H-Verstärker«) und die Multifunktionsmesskarte im Computer sowie für ggf. weitere angeschlossene Geräte. Dazu gehört beispielsweise ein Mehrkanalzählgerät (Multichannel scaler) für Photodesorptionsexperimente mit massenspektrometrischem Einzelionennachweis und zeitauflösender Zählung der Ionen (Aufnahme sog. »Flugzeitspektren«). Alle Triggersignalleitungen sind zur Vermeidung von Signalreflexionen mit  $50\ \Omega$ -Widerständen abgeschlossen.

Der zur IR-Intensitätsüberwachung verwendete pyroelektrische Detektor ist an den Signaleingang des oben erwähnten S/H-Verstärkers angeschlossen, der der Erfassung des Signals der IR-Lichtintensität dient. Dieser Verstärker hält auf ein externes Triggersignal hin die Spannung an seinem Signaleingang fest und stellt sie am Signalausgang dauerhaft zur Verfügung. Diese Anordnung hat den Zweck, den Spitzenwert des vom Detektor erzeugten Spannungspulses festzuhalten. Dies ermöglicht die Erfassung des Spitzenwerts durch eine langsamer reagierende Schaltung, hier die Multifunktionsmesskarte im Computer.

Das vom Photomultiplier erzeugte Signal, das im Wesentlichen ein gepulstes schnelles Gleichstromsignal darstellt, wird unverstärkt dem digitalen Speicheroszilloskop vom Typ »Tektronix TDS5034« über eine auf  $50\,\Omega$  terminierte Leitung zugeführt. Als Auslösesignal des Oszilloskops wird der Ausgang »SYNC2« des Lasers verwendet. Das Gerät integriert selbstständig das vom Photomultiplier gelieferte Spannungssignal in den mittels des Oszilloskopcursors eingestellten Grenzen und liefert das Ergebnis über eine IEEE488- oder Ethernet-Schnittstelle an den Steuerrechner.

Für die Realisierung optischer Verzögerungsstrecken stehen vier Schrittmotorverschiebetische verschiedener Längen und Fahrbahnqualitäten zur Verfügung, deren Controller sämtlich über RS232-Schnittstellen angesteuert werden. Die zwei Verschiebetische der VT-80-Serie (Fa. Micos) mit den maximalen Verschiebewegen 7,5 und 15 cm werden gemeinsam über einen Controller vom Typ »Micos SMC-basic« angesteuert; sie wurden zur Realisierung der Verzögerungsstrecken für das grüne Licht (7,5 cm) und (in einer früheren Version des Aufbaus) des IR-Anregestrahls (15 cm) verwendet. Die beiden weiteren Verzögerungsstrecken verfügen jeweils über eigene Controller und wurden zur Realisierung der Verzögerungsstrecken für den IR-Anregestrahl (Micos LS-180, 30 cm) und den UV-Anregestrahl (isel 3455-Schrittmotor mit OWIS-Spindeltrieb) verwendet.

Zum automatischen Absperren bestimmter Strahlengänge (UV-Strahl und IR-Anregestrahl) werden zwei elektromagnetische Strahlverschlüsse (Uniblitz VS25S2T0 und OWIS X47.280.0040A) eingesetzt. Beide Verschlüsse werden durch vom Steuerrechner erzeugte TTL-Signale mithilfe selbstentworfenener Treiberschaltungen geschaltet.

#### 3.1.4.3 Das Vakuumsystem für die Summenfrequenzspektroskopie

Anders als der optische Aufbau besteht die elektrische Ausstattung der Vakuumkammer im Wesentlichen aus unabhängig voneinander betriebenen Systemen.



Ein für alle Experimente sehr wichtiger Anlagenteil ist die Temperaturmessung und -regelung der Probe. Die Probentemperatur wird durch ein mithilfe einer kleinen Tantalklammer an der Probe befestigtes Ni-CrNi-Thermoelement gemessen, das mit einem integrierten Temperaturregler vom Typ »Eurotherm 902P« verbunden ist. Dieser dient u. a. als Thermotrennverstärker, d. h. er entkoppelt das Thermoelement elektrisch von der Regelelektronik. Die Temperatur kann vom Steuerrechner über eine RS232-Schnittstelle ausgelesen werden.

Prinzipiell wäre dieser Regler als selbstlernfähiger PID<sup>4</sup>-Programmregler durchaus in der Lage, autonom die Temperaturregelung der Probe durchzuführen und über einen Analogausgang ein entsprechendes Netzteil anzusteuern. Das scheitert bei der Direktstromheizung einer Siliziumprobe allerdings an deren stark nichtlinearer Kennlinie. Daher wurde diese Aufgabe von einer entsprechenden PID-Regelsoftware auf dem Steuerrechner übernommen, die diese Nichtlinearität berücksichtigt und über die Analogausgänge der Mehrzwecksteuerkarte ein Analognetzteil ansteuert, das den Heizstrom für die Probe liefert. Die PID-Regelsoftware wurde als LabVIEW-Anwendung auf Basis einer PID-Beispielregelanwendung aus dem LabVIEW-Entwicklerpaket erstellt und mit einer Programmreglerfunktion ausgestattet, um automatisiert lineare Heizrampen (auch mehrstufig, d. h. in mehreren Abschnitten mit dazwischenliegenden Konstanttemperaturzeiten) fahren zu können.

Die Heizleistung in der Probe wird als Regelparameter des PID-Algorithmus verwendet. Mithilfe der vorher vermessenen Widerstandskennlinie der Probe ( $R(T)$ ) kann daraus die notwendige Heizspannung errechnet und das Heiznetzteil entsprechend angesteuert werden. Der Minuspol des Netzteils ist mit der Kammermasse verbunden und dient gleichzeitig der Erdung der Probe, damit es bei Experimenten mit beschleunigten Elektronen oder Ionen nicht zur elektrostatischen Aufladung der Probe kommen kann.

Die Elektronenoptik (RFA) zur LEED-Oberflächenstrukturanalyse und Auger-Elektronenspektroskopie wird komplett über die dazugehörige integrierte Ansteuerelektronik vom Typ »SPECS ErLEED 3000« gesteuert, die ihrerseits wiederum über eine RS232-Schnittstelle mit dem Steuerrechner kommuniziert. Ähnlich verhält es sich mit dem Massenspektrometer, das über seine eigene Steuerkarte mit dem Rechner kommuniziert und bei massenspektrometrischen Experimenten wie TPD oder Restgasanalyse das Detektorsignal selbst erfasst. Bei Experimenten mit Einzelionenzählung kann das Detektorsignal des Channeltrons jedoch auch direkt abgegriffen, vorverstärkt und einer Zähleinheit zugeführt werden.

---

<sup>4</sup> Proportional-Integral-Differential, ein häufig benutztes Soll-Ist-Regelungsverfahren

Die beiden Geräte zur Oberflächenpräparation (Quelle für atomaren Wasserstoff und Ionenkanone) sind nicht computerkontrollierbar ausgeführt. Die Argon-Ionenkanone (SPECS IQE11/35) verfügt über eine integrierte Ansteuer-elektronik (SPECS IQE11-A), die alle zur Ionenerzeugung erforderlichen Spannungen liefert und eine Energieregulierung der erzeugten Ionen erlaubt. Die Quelle für atomaren Wasserstoff wird versorgt durch ein Niederspannungsnetzteil (Delta Elektronik SM1540) zum Betrieb des Filaments, das auf Erdpotential gehalten wird, und ein Hochspannungsnetzteil (Heinzinger PNC1500-ump) zur Erzeugung der positiven Hochspannung an der Kapillare.

Das bereits in Abschnitt 3.1.1 angesprochene Vakuummessgerät verfügt über seine reine Anzeigefunktionalität hinaus über Relaisausgänge, denen Druckmesswerte als Schaltschwellen zugeordnet werden können. Diese Ausgänge erlauben es, sobald der Druck in der Kammer einen bestimmten Wert überschreitet, empfindliche Instrumente im Vakuum abzuschalten, um beispielsweise ein Verbrennen der Filamente oder eine Beschädigung durch Spannungsüberschläge zu verhindern. Diese Überwachungsfunktion wird bei der Elektronenoptik und dem Massenspektrometer eingesetzt.

## 3.2 Experimentelle Techniken

### 3.2.1 Präparation

Bei der Präparation der Proben wurde ein Verfahren benutzt, das an die Präparation von Si(100)-Proben durch Guyot-Sionnest u. a. (1995) angelehnt ist. Die Autoren haben die Si(100)-Proben zunächst mit organischen Lösungsmitteln gereinigt, chemisch oxidiert, das Oxid in abgepufferter Flusssäure entfernt und letztlich wieder oxidiert. Diese Proben sind in Wasser ohne Veränderung lange lagerfähig.

Bei der Präparation der Si(100)-Proben für unsere Experimente wurde wie folgt verfahren:

1. Zurechtschneiden der Siliziumproben aus handelsüblichen einseitig polierten Si(100)-Wafern mittels eines Glasschneiders unter Wasser zur Vermeidung von Staubkontamination der Oberfläche.
2. Überführen der geschnittenen Siliziumproben in Aceton p. a. und Reinigen im Ultraschallbad 15 min lang. Dieser Schritt entfernt organische Rückstände.

3. Überführen der geschnittenen Siliziumproben in hochgereinigtes Wasser (»Millipore-Wasser«) und Reinigen im Ultraschallbad 15 min lang zur Entfernung wasserlöslicher Verschmutzungen.
4. Oxidieren der Siliziumproben in »Piranha-Lösung«<sup>5</sup> bei 120 °C 45 min lang. Die Probenoberfläche wird dadurch mit einer dichten Oxidschicht bedeckt und ggf. werden noch vorhandene oxidierbare Reste oxidiert.
5. Entfernen der Oxidschicht durch Ätzen mit einer wässrigen Lösung von  $\text{NH}_4\text{F}$  (40 %, 0 °C) für 10 min. Eventuell noch vorhandene Oberflächenunebenheiten sollten dabei mitentfernt werden. Es entsteht eine (ideal) wasserstoffterminierte  $\text{H}/\text{Si}(100)$ -( $2 \times 1$ )-Oberfläche.
6. Oxidieren der Siliziumproben in »Piranha-Lösung« bei 120 °C 45 min lang. Es entsteht eine definierte Oxidschicht, die eine saubere glatte  $\text{Si}(100)$ -Probe abdeckt.
7. Spülen der Proben in »Millipore-Wasser«.

Die auf diese Weise präparierten Proben wurden anschließend bis zu ihrer Verwendung unter Wasser aufbewahrt.

Nach dem Einbau der Probe in die Vakuumkammer wurde sie während des Ausheizens auf einer Temperatur von 630 K gehalten, um Adsorptionsprozesse auf der Oberfläche zu verhindern und die Oxidschicht vorzuentgasen. Nach dem Abkühlen der Kammer wurde die Probe bei Temperaturen um 900 K entgast, bis der Kammerdruck den unteren Bereich von  $10^{-9}$  mbar erreicht hatte. Anschließend wurde die Probe für 30 s auf eine Temperatur von 1250 K geheizt (»geflasht«), um die Oxidschicht zu verdampfen. Die Probe wurde schließlich mit einer Abkühlrate von rund 3 K (manuell geregelt) gekühlt auf Raumtemperatur. Mit flüssigem Stickstoff konnte die Probe bis auf ca. 100 K weiter gekühlt werden.

An den Tagen nach der Erstpräparation wurde die Probe zur Entfernung von über Nacht adsorbierten Verunreinigungen (hauptsächlich Wasser und Wasserstoffspezies) auf 900 K geheizt und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wurde mit flüssigem Stickstoff auf Arbeitstemperatur weitergeköhlt.

Um eine mit CO gesättigte Oberfläche zu erreichen, wurde bei der tiefsten erreichbaren Temperatur von 100 K für 10 min ein Gashintergrund von  $10^{-8}$  mbar CO in die Kammer eingestellt. Anschließend wurde zur Aufrechterhaltung der Sättigungsbedeckung für spektroskopische Experimente (für TPD also nicht) ein

---

<sup>5</sup> Ein Gemisch von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und konz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %) im Verhältnis 3:1

Gashintergrund von  $2 \cdot 10^{-9}$  mbar für die gesamte Dauer des Experiments gehalten.

#### 3.2.2 Temperaturprogrammierte Desorption (TPD)

Bei temperaturprogrammierten Desorptionsexperimenten wurden die Temperaturregelung des Kristalls und die Datenaufnahme mittels des Massenspektrometers von getrennten Computerprogrammen übernommen, da eine Kombination von Massenspektrometersoftware (in der vorliegenden Version) und anderer Software nicht möglich war.

Der Massenspektrometersteuersoftware »Merlin Automation« können mehrere zu überwachende Massen oder Massenbereiche vorgegeben werden. Die zeitliche Synchronisation der Datenerfassung durch das Massenspektrometer und das Temperaturregelprogramm musste manuell erfolgen, da die Software »Merlin Automation« in der vorliegenden Version über keinerlei Funktionalität zur Kommunikation mit anderer Software verfügt. Die Daten mussten daher später von Hand zusammengeführt werden.

Typischerweise wurde mit Heizrampensteigungen von rund  $2 \text{ K/s}$  (maximal  $4 \text{ K/s}$ ) gearbeitet. Als schwierig erwies sich dabei, besonders bei hohen Rampensteigungen, der Temperaturbereich um 600 K, wo der spezifische Widerstand von Silizium stark abfällt und daher ein Nachregeln der Heizspannung in kurzen Zeitabständen erforderlich war, was allerdings durch die Abfragegeschwindigkeit der Temperatur über die RS232-Schnittstelle begrenzt wurde. Hier kam es demnach gelegentlich zum Schwingen des Regelkreises. Für TPD-Experimente mit CO ist das jedoch belanglos, da der »interessante« Temperaturbereich sich hier maximal bis 300 K erstreckt.

#### 3.2.3 Aufnahme von RAIRS-Spektren

Zur Aufnahme von Reflektions-Absorptions-IR-Spektren (RAIRS) wurde die Probe wie beschrieben präpariert und im Strahlengang des Infrarotspektrometers plaziert. Der Spektroskopieaufbau der Anlage »POTVIS« ist auf externe Reflektionsgeometrie ausgelegt. Anders als bei der SFG-Spektroskopie ist hier die Transparenz der Siliziumprobe für IR-Licht ein problematischer Faktor, da ein Großteil des eingestrahlt IR-Lichts transmittiert wird und dadurch für die Detektion in Reflektionsgeometrie verlorengeht.<sup>6</sup>

---

<sup>6</sup> Daher werden auch üblicherweise Siliziumproben bei der IR-Spektroskopie mit multipler interner Reflektionsgeometrie gemessen und nicht, wie in unserem Fall, in externer Reflektion.

Nach erfolgter Strahlengangjustage wurde zunächst mit unbedeckter Probe ein Blindspektrum aufgenommen, um nach der Messung den Hintergrund abziehen zu können, der u. a. Linien aus der Umgebungsluft enthält (insbesondere von Wasser und CO<sub>2</sub>, welche trotz Spülung des Strahlengangs mit Stickstoff nicht ganz beseitigt werden konnten.). Zur Ermittlung des Blindspektrums wurde über insgesamt 55 Einzelscans gemittelt.

Bei der Aufnahme von Spektren der CO-belegten Probe wurde mit zwei verschiedenen Zahlen von Einzelscans pro Spektrum gearbeitet: Bei der Untersuchung von adsorbierten Proben in einem stationären Zustand (z. B. bei Sättigungsbedeckung) wurden Spektren mit 100 Einzelscans aufgenommen. Bei zeitauflösenden Messungen (Adsorptionskinetik) wurden 25 Einzelscans pro Spektrum aufgenommen, was einen Zeitbedarf von 30 s pro Spektrum ergibt.

Die Berücksichtigung des Hintergrundspektrums wurde automatisch von der Spektrometersoftware vorgenommen. Die eingestellte Auflösung des Messgeräts betrug 1 cm<sup>-1</sup>.

#### 3.2.4 Aufnahme von SFG-Spektren

Bei der Aufnahme von SFG-Spektren wurde normalerweise zur Aufrechterhaltung von Sättigungsbedeckung, wie oben bereits beschrieben, in der Vakuumkammer ein Gashintergrund aufrechterhalten. Die Abkühlung der Probe erfolgte dabei idealerweise mehr als eine Stunde vorher, um sicherzustellen, dass die Probenhalterstange eine einheitliche Temperatur aufweist und mit keiner thermisch bedingten Positions- oder Winkelverschiebung der Probe mehr zu rechnen ist.

Zunächst wurde der OPG auf die Wellenlänge der vermuteten Maximalintensität abgestimmt und (insbesondere nach einem Neuaufbau der Spiegel rund um die Vakuumkammer, die vor einem Ausheizvorgang abgenommen werden müssen) durch Abfahren der Verzögerungsstrecke das Signalmaximum gesucht sowie durch Ausrichten des Spiegels M26 das Signal maximiert. Danach wurde durch Justage des oberen Teilsiegels von M18 der Überlapp zwischen sichtbarem und IR-Licht optimiert.

Für eine Spektrenaufnahme können die Parameter Messbereich (Wellenlängenbereich), Messpunktabstand (»Schrittweite«) und Pulszahl pro Punkt vorgegeben werden. Bei der eigentlichen Spektrenaufnahme wurde der OPG der Reihe nach auf Wellenlängen im Abstand der Schrittweite abgestimmt, für die vorgegebene Pulszahl das SFG-Intensitätssignal erfasst und für jeden einzelnen Puls gespeichert. Parallel zur SFG-Intensität wurde mithilfe des pyroelektrischen Detektors die Intensität des von der Probe reflektierten IR-Lichtpulses gemessen.

Typische Parameter für die Aufnahme eines SFG-Spektrums waren eine Wellenlänge, die in einem Bereich von 300 nm Breite rund um eine gewählte Zentralwellenlänge<sup>7</sup> variiert wurde, eine Schrittweite von 5 nm und eine Pulszahl pro Messpunkt von 250. Die Schrittweite wurde dabei häufig kleiner gewählt als die Bandbreite des OPG, um die Linienform der Resonanz möglichst rauscharm abzubilden. Die typische Messdauer eines solchen Spektrums liegt im Bereich von 10 – 15 min. Die benutzten Fluenzen betrugen typischerweise  $37 \text{ J/m}^2$  für den IR-Lichtpuls und  $3 - 11 \text{ J/m}^2$  für den sichtbaren Lichtpuls.

Bei der Verarbeitung der Rohmessdaten nach der Spektrenaufnahme wurde für die IR-Lichtintensität ein Schwellwert vorgegeben und Messpunkte mit geringerer Intensität nicht in die weitere Berechnung mit einbezogen. Dieses Verfahren diente im Wesentlichen dazu, »Fehlpulse« des Lasersystems auszusortieren. Aus den verbleibenden Messpunkten zu einer Wellenlänge wurde anschließend jeweils ein Mittelwert gebildet. Zur graphischen Darstellung wurde das Spektrum anschließend auf den höchsten Messwert (Peakspitze) normiert.

#### 3.2.5 Schwingungslebensdauermessungen

Die Messung einer Schwingungslebensdauer wurde prinzipiell genauso vorbereitet wie eine SFG-Spektrenaufnahme (siehe dazu Abschnitt 3.2.4). Dazu wurde zunächst der IR-Anregestrahl geschlossen und nach erfolgter Ausrichtung der anderen Strahlen freigegeben. Die IR-Verzögerungsstrecke DL2 wurde so eingestellt, dass der IR-Anregestrahl kurz vor dem abfragenden SFG-Pulspaar eintraf. Dann wurde die Intensitätsabnahme des SFG-Signals auf dem Oszilloskop verfolgt und durch Justage des unteren Teilspiegels von M18 das SFG-Signal minimiert, um eine optimale Überlappung der Lichtstrahlen sicherzustellen.

Die benutzten Fluenzen für dieses Experiment betrugen typischerweise  $90 \text{ J/m}^2$  für den Anregestrahl und  $37 \text{ J/m}^2$  für den Abfragestrahl.

Bei der eigentlichen Messung wurde nun der Reihe nach die IR-Verzögerungsstrecke DL2 auf verschiedene Verzögerungen (im Folgenden als »Messpunkte« bezeichnet) in einem vorgegebenen Abstand eingestellt. Für jeden Messpunkt wurden nun zunächst mehrere Laserpulse (typischerweise 20–40) bei geschlossenem IR-Strahlverschluss I8 sowie anschließend eine identische Zahl Pulse bei geöffnetem Verschluss aufgenommen. Ein solcher Zyklus von »Verschluss offen/geschlossen« wird im Folgenden als »Sequenz« bezeichnet. Für einen Messpunkt wurden typischerweise 20–40 Sequenzen aufgenommen. Während der Messung wurden auch hier die Daten für jeden Messpunkt einzeln erfasst und

---

<sup>7</sup> Im Regelfall entspricht diese der erwarteten Resonanzwellenlänge der untersuchten Adsorbatschwingung.

gespeichert. Die IR-Pulsenergie wurde mithilfe des pyroelektrischen Detektors überwacht.

Der Messbereich wurde so gewählt, dass beim Beginn der Messung der Anregepuls *nach* dem Abfragepulspaar an der Probe eintraf. Damit wurde beabsichtigt, dass der Punkt, an dem Anregepuls und Abfragepulspaar gleichzeitig an der Probe eintreffen, im Messbereich enthalten ist. Er kann dann anhand des Intensitätseinbruchs des Summenfrequenzlichts präzise bestimmt werden.

Für den Messbereich wurde meistens der komplette Bereich der Verzögerungsstrecke benutzt (d. h. 4000 ps, in einer früheren Version des Aufbaus mit dem 15 cm langen Micos VT80-Verschiebetisch 2000 ps) bei einer Schrittweite zwischen 20 und 50 ps. Die Dauer einer Messung betrug, abhängig von der Parameterwahl, zwischen 45 min und 4 h.

Die Rohdaten wurden anschließend folgendermaßen bearbeitet:

1. Wie in Abschnitt 3.2.4 beschrieben, werden Fehlpulse aussortiert.
2. Aus den Messwerten aller Sequenzen eines Messpunkts, sortiert nach offenem und geschlossenem Verschluss, wird jeweils ein Mittelwert gebildet.
3. Aus diesen Mittelwerten wird für jeden Messpunkt ein relativer Intensitätswert aus den Werten für offenen und geschlossenen Shutter erzeugt.

Diese relative Intensitätsabnahme kann anschließend weiter ausgewertet werden.

#### 3.2.6 Messung eines FID oder einer Kreuzkorrelation

Bei der Messung des »free induction decay« einer Adsorbatschwingung oder einer Kreuzkorrelation auf einer sauberen Oberfläche wurde zunächst, wie in Abschnitt 3.2.4 beschrieben, das Signal optimiert. Danach wurde die Verzögerungsstrecke für den sichtbaren Laserpuls soweit verfahren, dass kein SFG-Signal mehr zustande kam, also kein zeitlicher Überlapp von Laserpulsen mehr vorlag und auch keine optische Polarisierung mehr vorhanden war. Diese Verzögerungsstrecke wurde anschließend in kleinen Schritten (typischerweise 2–3 ps) in Richtung des zeitlichen Überlapps der beiden Pulse abgefahren und für jeden dieser Schritte typischerweise 200–500 Pulse aufgenommen. Da der FID für CO nur wenig über der zeitlichen Größenordnung der Laserpulsdauer liegt, genügen hier Messbereiche von 100 nm Breite. Eine solche Messung dauert nur wenige Minuten.

Die hierfür benutzten Fluenzen waren vergleichbar den für die Aufnahme von Schwingungsspektren verwendeten Fluenzen. Auch bei diesem Experiment wurde die IR-Lichtpulsintensität mithilfe des pyroelektrischen Detektors überwacht.

Bei der Verarbeitung der Rohdaten wurden die Fehlpulse entfernt und anschließend aus allen Messwerten für einen Verzögerungswert je ein Mittelwert gebildet. Zur graphischen Darstellung wurde das Ergebnis auf den höchsten Messwert normiert.

#### 3.2.7 Messung von Spektren angeregter Adsorbate

Um Obertonspektren des Oberflächenadsorbats CO aufzunehmen, also Adsorbate der Schwingungsanregungszustände  $\nu = 1, 2, \dots$  nachzuweisen, wurden prinzipiell, wie in Abschnitt 3.2.4 bereits beschrieben, Summenfrequenzspektren aufgenommen. Im Unterschied dazu wurde jedoch vor dem abfragenden SFG-Pulspaar ein UV-Lichtpuls ( $\lambda = 266 \text{ nm}$ ) senkrecht auf die Oberfläche eingestrahlt, um im Substrat heiße Elektronen zu erzeugen, die mit Oberflächenadsorbaten stoßen und beispielsweise über den Menzel-Gomer-Redhead-Mechanismus Adsorbatmoleküle zur Photodesorption anregen oder als schwingungsangeregte Moleküle auf der Oberfläche hinterlassen können.

Der zeitliche Abstand zwischen den Pulsen musste dabei durch Ausmessen und Einstellen der optischen Weglängen vorgegeben werden, da eine direkte Überprüfung des zeitlichen Überlapps beispielsweise durch Kreuzkorrelationsmessungen nicht möglich war. Da der UV-Puls natürlich Photodesorptionsprozesse auslöst und damit die Bedeckung der Oberfläche mit CO reduziert, muss ihr zum Ausgleich eine erhöhte Menge an CO-Hintergrundgas angeboten werden. Dazu wurde der Hintergrundgasdruck auch während der Messung auf einem Niveau von  $10^{-8} \text{ mbar}$  gehalten. Der UV-Puls konnte mithilfe einer verstellbaren Verzögerungsstrecke so eingestellt werden, dass er bis zu ca. 1500 ps vor oder nach dem abfragenden SFG-Pulspaar an der Probe eintraf. Typischerweise traf er rund 100 – 250 ps vor dem SFG-Pulspaar ein. Die typische Fluenz des UV-Pulses betrug  $4 \text{ J/m}^2$ , die der anderen Laserpulse entsprachen denen einer Spektrenaufnahme.



## 4 Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Experimente präsentiert. Zunächst wird auf die theoretische Abschätzung der Effekte durch die transiente Heizung der Oberfläche (Abschnitt 4.1) eingegangen und auf die maximale Messbereichsgröße als Charakteristikum der Apparatur (Abschnitt 4.2).

Die Ergebnisse der Thermodesorptionsexperimente zur Bewertung der Präparationsprozedur finden sich in Abschnitt 4.3. Im Anschluss daran werden die Ergebnisse der schwingungsspektroskopischen Messungen mittels SFG- und RAIRS-Spektroskopie (Abschnitt 4.4) und die zeitauflösenden Messungen der Schwingungsdynamik (Abschnitt 4.5) aufgeführt.

### 4.1 Abschätzung der Effekte durch transiente Laserheizung

Für die spektroskopischen Experimente musste sichergestellt werden, dass keine laserinduzierte Thermodesorption oder Laserablation stattfindet. Zu diesem Zwecke wurden die Heizeffekte durch die Lichtabsorption im Trägermaterial abgeschätzt.

Dazu wurde ein Programm in der Skriptsprache der Datenauswertesoftware »Igor Pro« erstellt, das den in Abschnitt 2.1.3.4 beschriebenen Formalismus implementiert und iterativ zeitabhängige Temperaturprofile erzeugt. Der Algorithmus ist in der hier beschriebenen Form für senkrechten Einfall auf eine Oberfläche formuliert. Bei den in dieser Arbeit beschriebenen schwingungsspektroskopischen Experimenten wurde bei streifendem Einfall gearbeitet. Da hierdurch die Bestrahlungsdichte pro Fläche an der Oberfläche kleiner wird, führt die Annahme senkrechten Einfalls zu einer Überschätzung des transienten Heizeffektes. Wenn die Rechnung für senkrechten Einfall also bereits zu keinem zu berücksichtigenden Heizeffekt führt, ist für den streifenden Einfall der Effekt noch geringer und daher zu vernachlässigen.

Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Den stärksten Effekt hat der sichtbare Lichtpuls (der Hochkonversionspuls, »UCP«) bei der Intensität, die für die Spektroskopie von Wasserstoff auf Silizium verwendet worden war; der Temperaturverlauf der Oberfläche ist in Abbildung 4.1 für diese Bedingungen exemplarisch dargestellt. Selbst dieser Lichtpuls ist mit einem

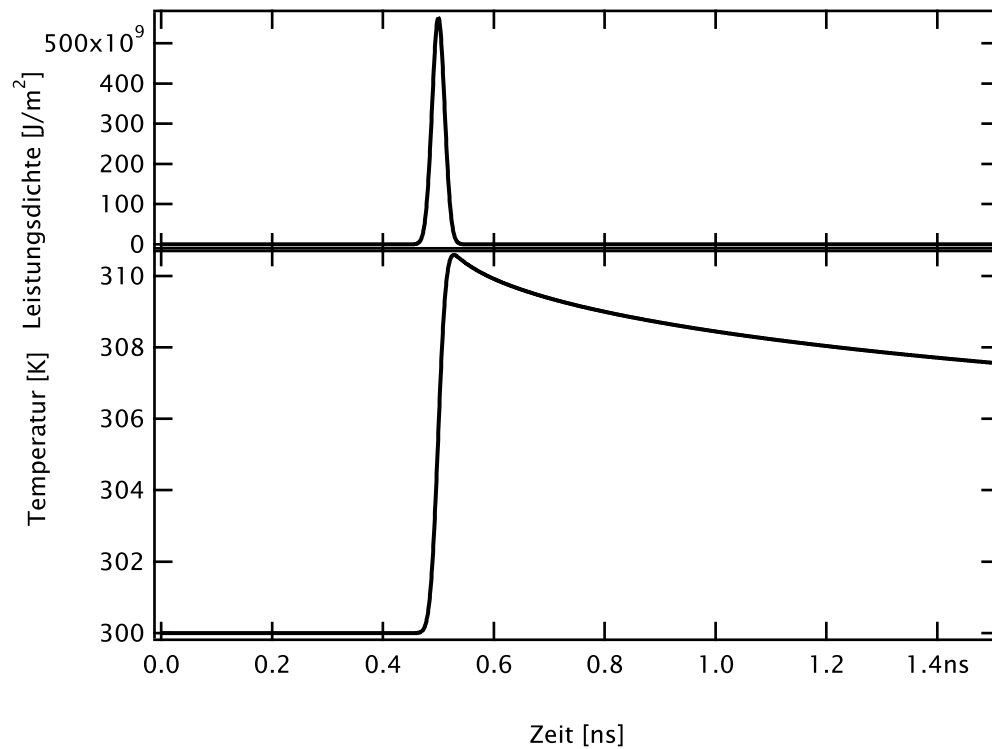


Abbildung 4.1: Zeitlicher Oberflächentemperaturverlauf für den ersten in Tabelle 4.1 beschriebenen Fall. Über dem Verlauf der Oberflächentemperatur ist der zeitliche Intensitätsverlauf des Laserpulses abgebildet.

Tabelle 4.1: Durch Bestrahlung mit Laserpulsen von 22 ps Dauer hervorgerufene transiente Heizeffekte (Temperatursprünge) an Oberflächen für in unseren Experimenten verwendete Strahlparameter. Die Werte wurden berechnet nach dem in Abschnitt 2.1.3.4 beschriebenen Verfahren für Lichteinfall senkrecht auf die Oberfläche.

Strahl	$\lambda$ [nm]	$E/A$ [J/m <sup>2</sup> ]	$\Delta T$ [K]
UCP für H/Si	532	16	10,6
UCP für CO/Si	532	0,8	0,57
IR-Licht (Abs. im Bulk)	4800	64	< 0,01

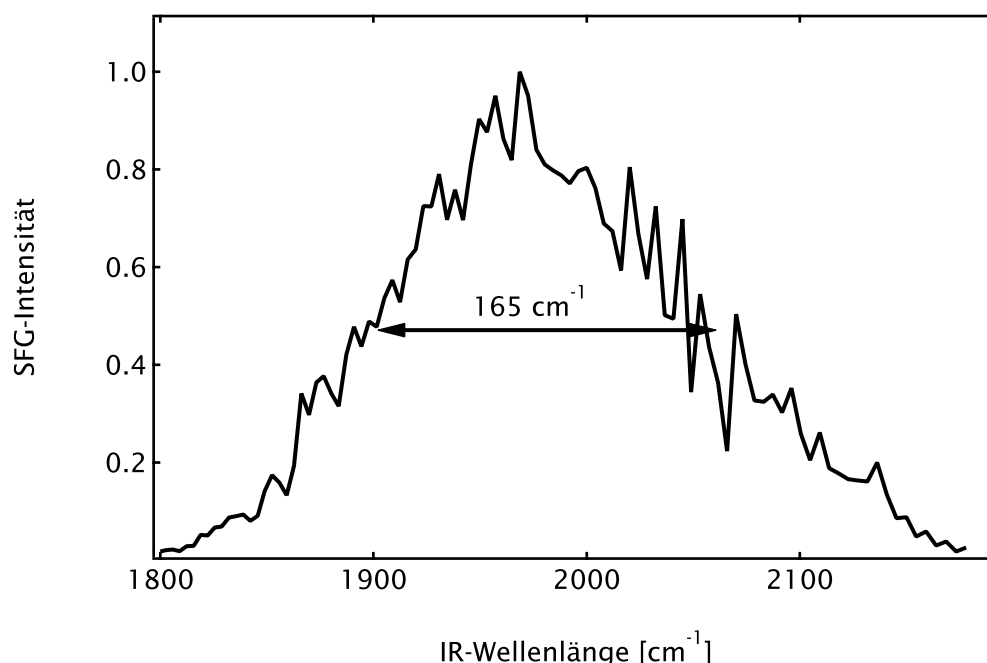


Abbildung 4.2: Nichtresonantes SFG-Signal von einer kalten, sauberen Germaniumoberfläche um eine zentrale, justierte Frequenz.

verursachten Temperatursprung von rund 11 K weit davon entfernt, einen thermisch induzierten Prozess (beispielsweise Desorption oder Diffusion) an der Oberfläche auszulösen.

## 4.2 Messbereichsgröße für Spektrenaufnahme

Wie in Abschnitt 3.1.3.5 beschrieben, sind dem maximalen, sinnvollen, in einem Stück messbaren Spektralbereich des Aufbaus durch die Konstruktion des Wellenlängenseparationsaufbaus Grenzen gesetzt. Um diese Eigenschaft des Aufbaus zu charakterisieren, wurde der Manipulator mit einer Germaniumprobe bestückt. Dieses Material hat die Eigenschaft, bei tiefen Temperaturen (um 100 K) ein intensives nichtresonantes SFG-Signal zu erzeugen (Han u. a., 2008). Bei einer gewählten Zentralfrequenz von  $1980\text{ cm}^{-1}$  wurde zunächst der SFG-Aufbau auf ein maximales Signal justiert und anschließend nach dem in Abschnitt 3.2.4 beschriebenen Verfahren über einen breiten Wellenlängenbereich ( $380\text{ cm}^{-1}$ ) ein Spektrum aufgenommen (Abbildung 4.2).

Die Breite der in Abbildung 4.2 gezeigten Intensitätsverteilung auf halber Höhe charakterisiert den in einem einzelnen Experiment ohne Neujustage des Detektionsstrahlengangs erreichbaren Spektralbereich. Sie beträgt etwa  $165\text{ cm}^{-1}$ .

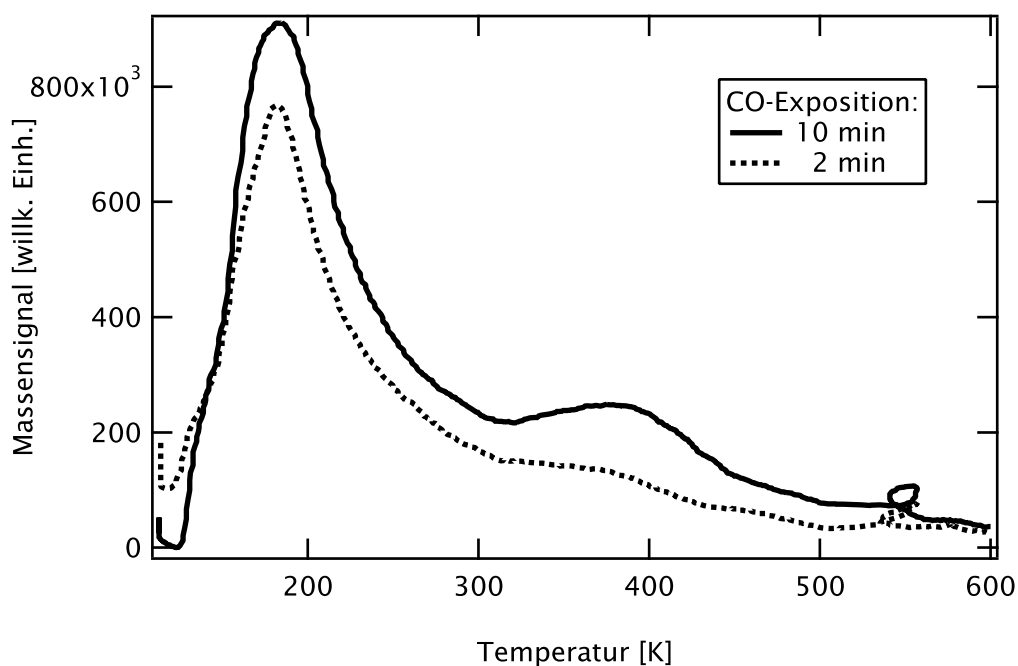


Abbildung 4.3: TPD von  $^{12}\text{CO}$  von einer Si(100)-Oberfläche bei einer Heizgeschwindigkeit von  $2 \text{ K/s}$ . Gemessen wurde das Signal von  $m/z = 28$  amu. Die Oberfläche wurde bei einem CO-Gasdruck von  $10^{-8}$  mbar belegt. Die kleinen Schleifen bei rund 550 K sind durch eine Schwankung der PID-Regelung entstanden. Die Maxima des Desorptionssignals liegen bei 181 K (2 min) und 185 K (10 min)

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente ist diese Breite ausreichend, da die hier experimentell untersuchten Phänomene höchstens diese Breite aufweisen.

### 4.3 Temperaturprogrammierte Desorption

#### 4.3.1 Isotopenreines $^{12}\text{CO}$ als Adsorbat

Zur Sicherstellung einer Sättigungsbedeckung mit CO wurde die Si(100)-Oberfläche bei einem Partialdruck von  $10^{-8}$  mbar mehrere Minuten lang dem CO-Gas ausgesetzt und anschließend ein temperaturprogrammiertes Desorptionsexperiment durchgeführt. Der Kristall wurde dazu mit einer Heizgeschwindigkeit von  $2 \text{ K/s}$  erwärmt und dabei die Signalintensität bei der Masse von  $^{12}\text{CO}$  beobachtet. Für Belegungszeiten von 2 min und 10 min ist das Ergebnis in Abbildung 4.3 dargestellt. Man erkennt neben dem Hauptdesorptionspeak bei rund 180 K einen bei der hohen CO-Dosis deutlicher werdenden zweiten Peak bei rund 380 K.

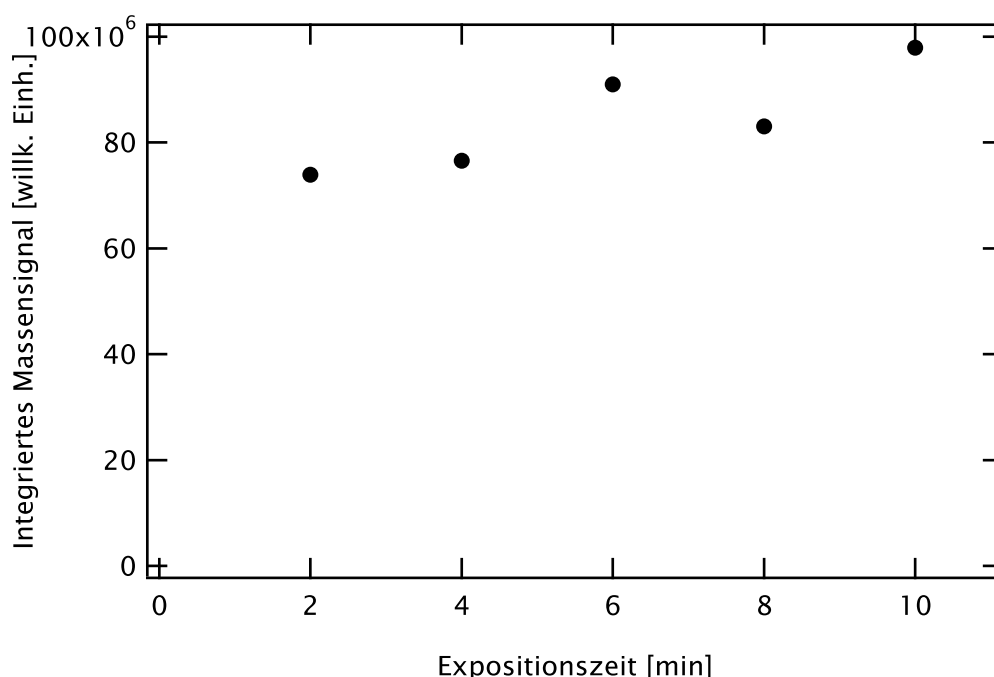


Abbildung 4.4: Integral der CO-Signalintensität rund um die Desorptionstemperatur von 180 K.

Das Integral unter dem Hauptdesorptionspeak ( $\alpha$ -CO nach Nomenklatur von Kubo u. a., 1998) für verschiedene Belegungszeiten ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Es ist eine leicht positive Tendenz mit der Expositionszeit zu erkennen; die Gesamtänderung der Fläche ist jedoch klein und oberhalb von 6 min vermutlich als statistische Streuung zu interpretieren. Es kann daher angenommen werden, dass der Kristall oberhalb einer solchen Dosis von 2,7 L mit CO gesättigt ist, was auch den Ergebnissen von Kubo u. a. (1998) entspricht.

Um für die spektroskopischen Experimente mit Sicherheit davon ausgehen zu können, dass die Si-Oberfläche mit CO gesättigt ist, wurde der Kristall im Regelfall 10 min lang bei  $10^{-8}$  mbar mit CO belegt; das entspricht einer Dosis von 4,5 L.

#### 4.3.2 Isotopengemischtes CO als Adsorbat

Eine wertvolle Informationsquelle zur Wechselwirkung von Adsorbatmolekülen stellt die Spektroskopie an Oberflächen dar, die mit einem Gemisch verschiedener Isotopomere eines Adsorbats belegt sind (beispielsweise Hollins u. Pritchard, 1979; Ryberg, 1982). In den folgenden Abschnitten werden einige Experimente beschrieben, bei denen eine Oberfläche mit einem Gemisch von gleichen Teilen

der Isotopomere  $^{12}\text{CO}$  und  $^{13}\text{CO}$  belegt wird. Bezüglich der Adsorptionskinetik von CO darf angenommen werden, dass ein ggf. vorhandener kinetischer Isotopeneffekt zu klein ist, um einen messbaren Einfluss zu erzeugen. Um sicherzustellen, dass die Zusammensetzung der Oberflächenmonolage auch der Zusammensetzung der angebotenen Gasphase entspricht, wurde nach einem solchen Experiment die Gaszufuhr unterbrochen und ein temperaturprogrammiertes Desorptionsexperiment durchgeführt.

Abbildung 4.5 zeigt die Desorptionssignale beider Isotopomere, bei einer Heizgeschwindigkeit von  $2\text{ K/s}$ . Die zwei Massensignale wurden zur Auswertung anhand des Messsignals vor Anfang des Heizvorgangs grundlinienkorrigiert. Das Verhältnis der Massensignale der beiden Isotopomere zueinander zum Zeitpunkt maximaler Desorptionsgeschwindigkeit (an der Peakspitze) von

$$\frac{\text{Int}(^{12}\text{CO})}{\text{Int}(^{13}\text{CO})} = \frac{2,39}{2,71} = \frac{0,89}{1}$$

weicht nur wenig von dem angestrebten Mischungsverhältnis von  $1/1$  ab. Die verbleibende Abweichung liegt im Rahmen der möglichen Einstellgenauigkeit des Gasmischverhältnisses mithilfe der Leckventile und der Messgeräte (Massenspektrometer und Ionisationsmanometer).

In Abbildung 4.5 ist am rechten Bildrand ein Absinken des Signalniveaus unter Null zu beobachten. Dies ist ein Hinweis darauf, dass während des Experiments eine Verschiebung des Hintergrundgasniveaus stattgefunden hat (vermutlich vor allem durch eine allmähliche Abnahme der CO-Desorption von den Kammerwänden nach der vorherigen längeren Probenexposition).

## 4.4 Spektroskopie von CO auf Si(100)

### 4.4.1 RAIRS-Spektrum: Sättigungsbedeckung bei verschiedenen Temperaturen

Um präzise Informationen zu Linienbreite und -position der internen Streckschwingung von CO auf Si(100) zu erhalten, wurden am System CO/Si(100) FTIR-Reflektions-Absorptions-Spektren (RAIRS-Spektren) aufgenommen. Dazu wurde bei verschiedenen Kristalltemperaturen die Oberfläche mit CO gesättigt und für zwei verschiedene Hintergrundgasdrücke unter stationären Bedingungen Spektren aufgenommen. Dies sollte ermöglichen, Effekte durch die sich ändernde Gleichgewichtsbedeckung von direkt temperaturbedingten Veränderungen der Linienposition zu unterscheiden. Die beiden Spektrenserien wurden bei Hinter-

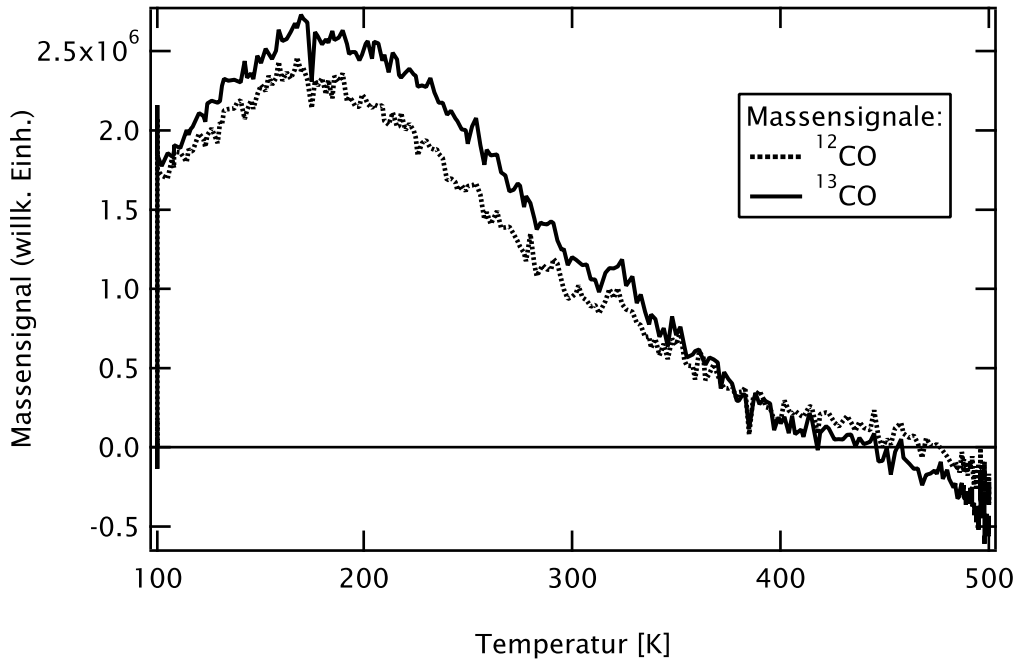


Abbildung 4.5: TPD eines Gemisches von  $^{12}\text{CO}$  und  $^{13}\text{CO}$  auf einer Si(100)-Oberfläche. Gemessen sind die Massensignale beider Isotopomere.

grundgasdrücken von  $p = 1,7 \cdot 10^{-9}$  mbar und  $p = 1,3 \cdot 10^{-8}$  mbar aufgenommen.

Abbildung 4.6 zeigt eine Absorptionslinie der internen Streckschwingung von CO, adsorbiert auf Si(100), bei Sättigungsbedeckung. Die negative Absorption liegt in der komplexen Dielektrizitätskonstante von Silizium begründet (siehe Abschnitt 2.1.2). Die volle Linienbreite in halber Höhe (FWHM) beträgt hier  $2,4 \text{ cm}^{-1}$ . Wie die ebenfalls hier abgebildete Ausgleichskurve zeigt, lässt sich die Linienform gut durch eine Lorentz-Funktion der Form

$$\mathcal{Y} = \mathcal{Y}_0 + \frac{A}{(\mathcal{X} - \mathcal{X}_0)^2 + B} \quad (2.16)$$

beschreiben, auch wenn beachtet werden sollte, dass das Hintergrundrauschen, relativ zur Linienintensität, nicht zu vernachlässigen ist. Der Parameter  $\mathcal{Y}_0$  beschreibt dabei die Grundlinienhöhe (entsprechend der Transmission auf Grundlinienniveau  $T_0$ ),  $\mathcal{X}_0$  die Linienposition,  $A$  ist charakteristisch für die Linienhöhe und  $B$  für die Linienbreite. Zusätzlich gelten:

$$\text{FWHM} = 2\sqrt{B} \quad (4.1)$$

$$\int (T - T_0) d\tilde{\nu} = \pi AB. \quad (4.2)$$

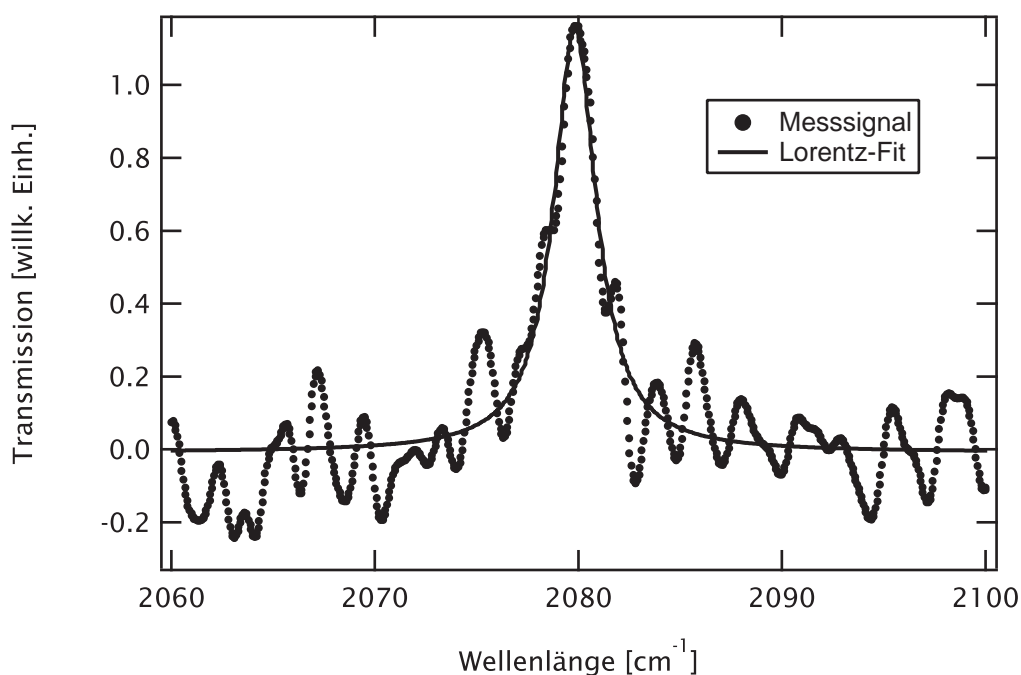


Abbildung 4.6: Absorptionslinie der internen Streckschwingung von CO/Si(100), bei Sättigungsbedeckung und einer Proben­temperatur von 80 K. Man beachte die negative Absorption der (wenig intensiven) Linie.

Diese charakteristischen Parameter wurden für die beiden Spektrenserien in Abhängigkeit von der Temperatur durch automatisierte Regressionsrechnungen mittels *Igor* ermittelt und sind für die angegebenen Drücke in den Abbildungen 4.7 und 4.8 aufgetragen.

Bei hohen Proben­temperaturen und damit geringen Bedeckungen wird eine Unterscheidung zwischen Signal und Rauschen bereits schwierig, und damit ist eine gewisse Unsicherheit der Parameter gegeben. Für beide Hinter­grundgasdrücke ist über weite Temperaturbereiche hinweg eine Rotverschiebung mit steigender Temperatur zu beobachten. Bei der »Niederdruckserie« ist der letzte aufgenommene Wert vor Erreichen der Desorptionstemperatur jedoch wieder blauverschoben und entspricht nahezu dem Wert bei einer Temperatur von 90 K. Bei der »Hochdruckserie« ist dieser Effekt noch stärker ausgeprägt: Bei einer Temperatur von 160 K ist die Linie hier bei  $2080,3\text{ cm}^{-1}$  zu finden.

Mit steigender Temperatur ist ferner ein Anstieg der Linienbreite zu beobachten, im Falle der Messreihe bei kleinem Druck von  $\text{FWHM} = 2,1\text{ cm}^{-1}$  bei 80 K bis zu  $\text{FWHM} = 3,4\text{ cm}^{-1}$  bei 120 – 130 K. Nimmt man an, diese Linienbreite ergäbe sich allein aus der Schwingungs­lebensdauer (was bei Oberflächenadsorbaten allerdings a priori unrealistisch ist), so erhält man aus der Heisenbergschen Un-



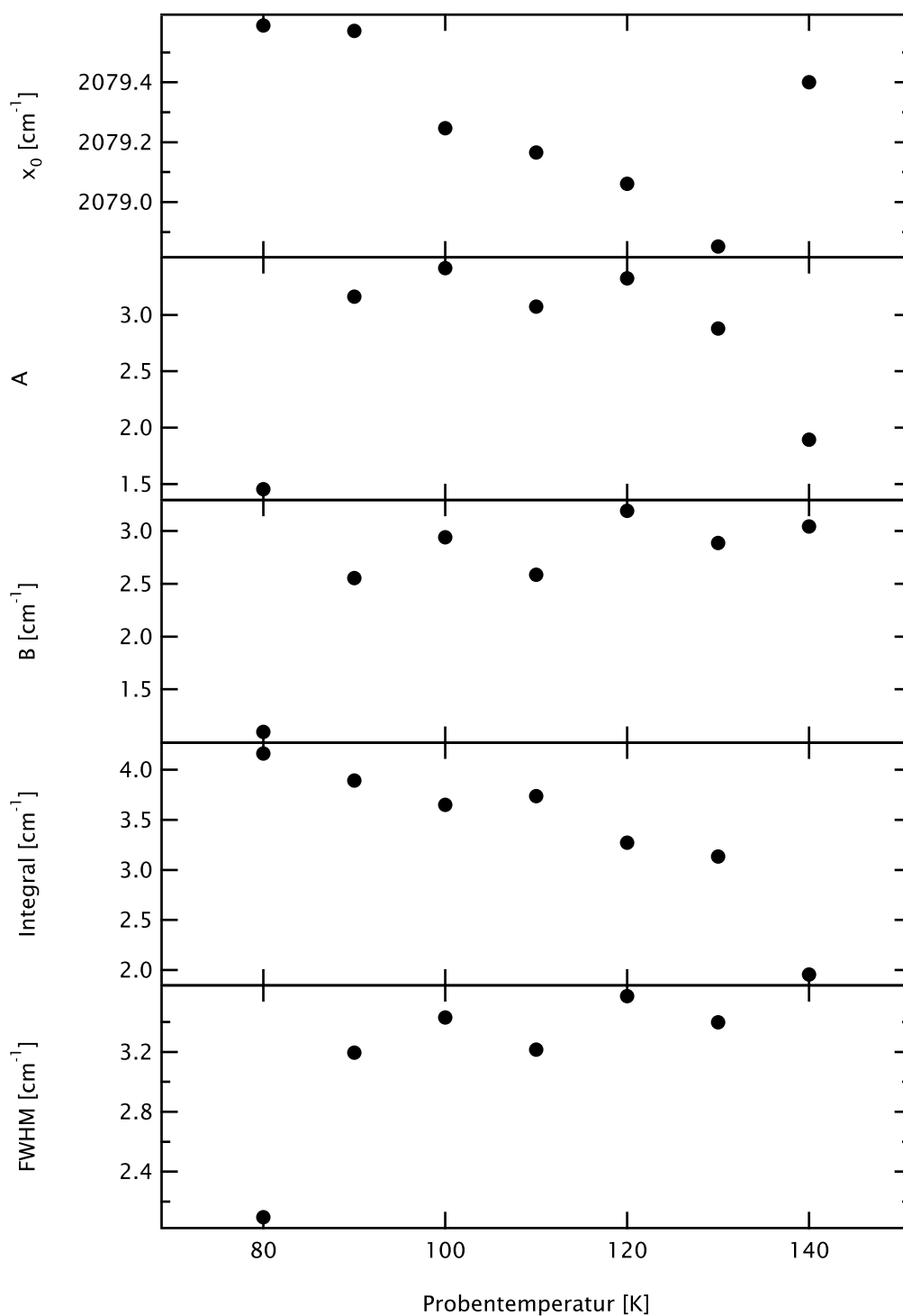


Abbildung 4.7: Charakteristische Parameter der CO-Absorptionslinie bei verschiedenen Temperaturen ( $p(\text{CO}) = 1,7 \cdot 10^{-9}$  mbar).

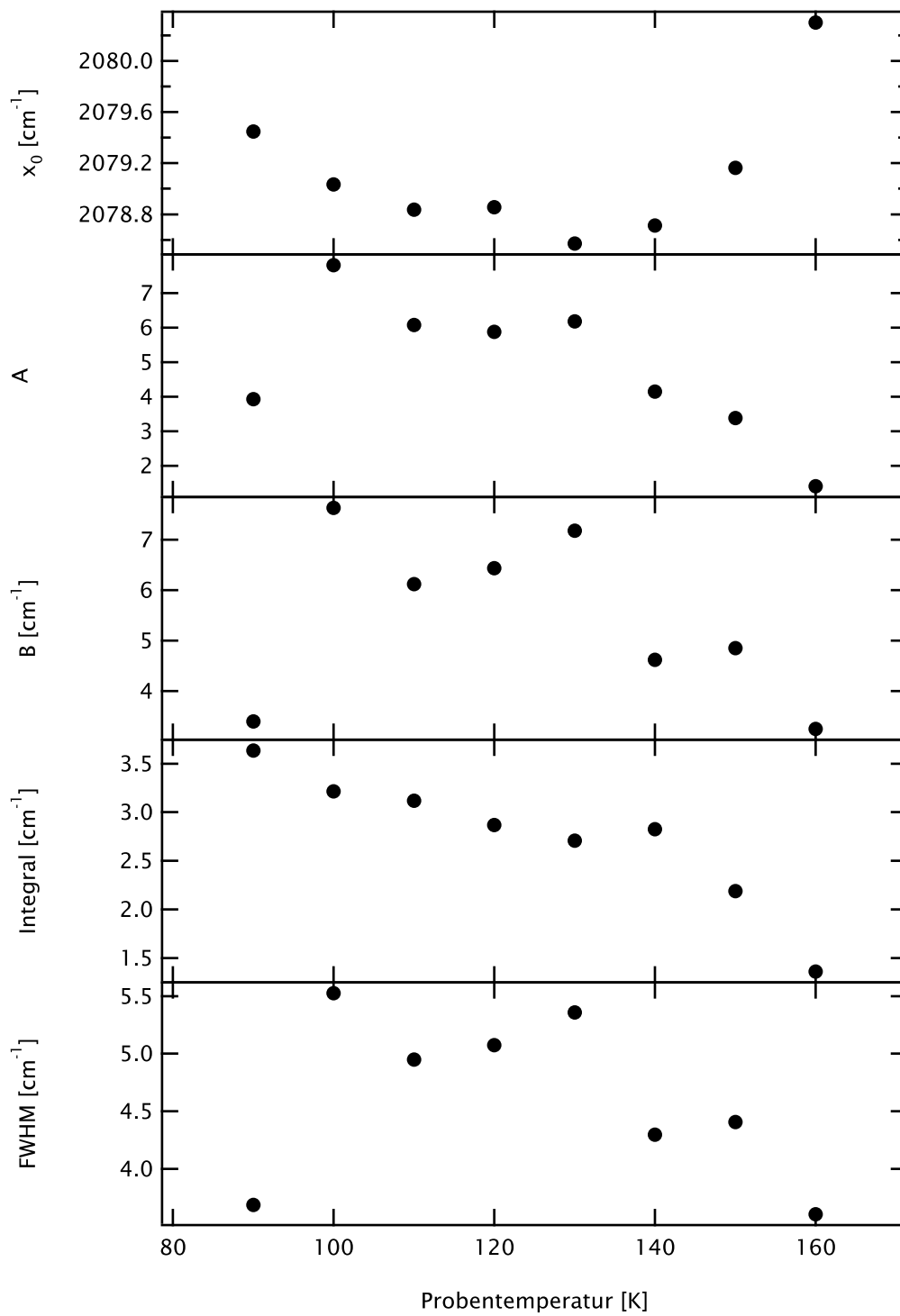


Abbildung 4.8: Charakteristische Parameter der CO-Absorptionslinie bei verschiedenen Temperaturen ( $p(\text{CO}) = 1,3 \cdot 10^{-8}$  mbar).

schärferelation

$$\Delta t \cdot \Delta E \geq \hbar \quad \text{mit } E = \tilde{\nu}ch$$

$$\Delta t \geq \frac{1}{2\pi c \cdot \tilde{\nu}} \quad (4.3)$$

für diese Linienbreiten Lebensdauern von 1,6 – 2,5 ps. Derartig geringe Werte decken sich jedoch nicht mit den Ergebnissen aus den Abschnitten 4.5.2 ( $T_1$ ) und 4.5.5 ( $T_2$ ). Daher ist anzunehmen, dass die Linienbreite vorwiegend durch andere Faktoren (beispielsweise Inhomogenität) bestimmt wird.

Der Intensitätsparameter  $A$  weist bei beiden Serien bei einer Temperatur von 80 K interessanterweise zunächst einen niedrigen Wert auf. Ab ca. 90 K ist er dann zunächst näherungsweise konstant (abgesehen von einem einzelnen hohen Datenpunkt bei  $T = 100$  K bei hohem Druck), um bei aufgrund hoher Proben temperatur abnehmender Bedeckung erwartungsgemäß abzufallen. Oberhalb von 150 K ist das Signal vom Hintergrundrauschen nicht mehr unterscheidbar.

Das Integral des Absorptionssignals über den Bereich der Absorptionslinie (nach Gleichung 4.2) nimmt mit steigender Temperatur nahezu linear ab. Dieses Verhalten ist bei beiden Spektrenserien zu beobachten.

#### 4.4.2 RAIRS-Spektren von $^{12}\text{CO}$ während der Adsorption

Um Informationen zur Adsorptionskinetik von CO auf Si(100) sowie spektroskopische Informationen bei kleinen CO-Bedeckungen gewinnen zu können, wurden Serien von RAIRS-Spektren bei konstanter Temperatur während eines CO-Adsorptionsprozesses bis hin zur Sättigungsbedeckung aufgenommen.

Dazu wurde zunächst eine saubere Si(100)-Oberfläche präpariert und auf 90 K abgekühlt. Mit dem FTIR-Spektrometer wurden automatisiert Spektren im zeitlichen Abstand von 30 s aufgenommen (entsprechend 25 Scans/Spektrum). Nach der Aufnahme von 4 Spektren (d. h. nach 120 s) wurde das Leckventil geöffnet, um einen Hintergrundgasdruck von  $1,0 \cdot 10^{-9}$  mbar einzustellen. Insgesamt wurden 80 Spektren aufgenommen.

Für die Spektren wurden, wie in Abschnitt 4.4.1 bereits beschrieben, die Parameter  $A$ ,  $B$ ,  $x_0$  und das Integral (nach Gleichung 4.2) ermittelt. Die Expositionszeitabhängigkeit der Parameter ist in Abbildung 4.9 dargestellt.

Der Intensitätsparameter  $A$  blieb über den erfassten Zeitbereich so gut wie konstant; seine Schwankungen scheinen statistischer Natur zu sein. Der Linienbreitenparameter  $B$  stieg beim Erscheinen der Linie zunächst auf recht hohe

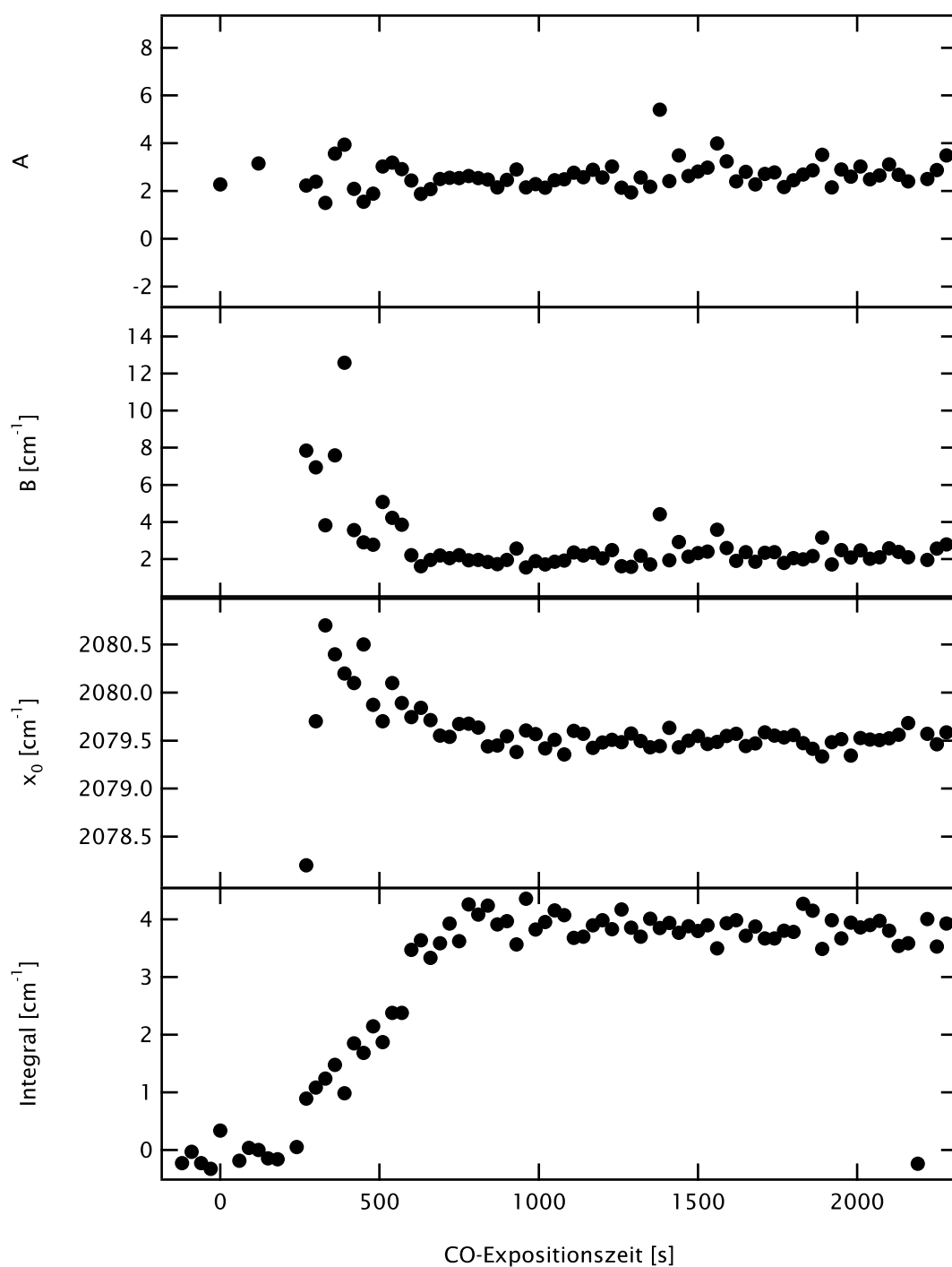


Abbildung 4.9: Charakteristische Parameter der CO-Absorptionslinie als Funktion der CO-Expositionszeit der (anfangs sauberen) Si(100)-Oberfläche ( $p(\text{CO}) = 1,0 \cdot 10^{-9}$  mbar). Das Ventil wurde zum Zeitpunkt  $t = 0$  s geöffnet.

Werte im Bereich bis  $12\text{ cm}^{-1}$  an, um mit zunehmender Bedeckung dann auf einen Wert von  $2,4\text{ cm}^{-1}$  für Sättigungsbedeckung abzusinken.

Der Grenzwert der Linienposition für niedrige Bedeckung betrug zunächst  $2078,2\text{ cm}^{-1}$ , er stieg jedoch innerhalb von 60 s auf  $2080,7\text{ cm}^{-1}$  an. Schließlich stellte sich ein Sättigungswert von  $2079,5\text{ cm}^{-1}$  ein.

Zwei interessante Besonderheiten wies das Integral der Absorptionslinie auf: Zum einen erschien die Absorptionslinie erst nach einer Induktionszeit von 240 s. Zum anderen verlief der Anstieg der Intensität (und damit der Bedeckung der Probe) nahezu linear. Beides verdient eine detailliertere Betrachtung (siehe Diskussion).

Das Erscheinen einer anderen Absorptionslinie während der Induktionsperiode wurde nicht beobachtet.

Bei einer weiteren Messreihe dieses Typs unter gleichen Bedingungen, die mit einem CO-Hintergrundgasdruck von  $2,0 \cdot 10^{-9}\text{ mbar}$  aufgenommen wurde, wurde prinzipiell dasselbe Verhaltensmuster festgestellt. Die beobachtete Linienbreite war jedoch erheblich höher (rund  $5\text{ cm}^{-1}$  nach langer Exposition) und die Streuung der Linienposition von Spektrum zu Spektrum ebenso. Die Linienposition nach langer Exposition der Probe stellte sich letztlich auf  $2078,7\text{ cm}^{-1}$  ein.

#### 4.4.3 SFG-Spektren von $^{12}\text{CO}$ , $^{13}\text{CO}$ und deren Mischung

Die interne Streckschwingung des Kohlenstoffmonoxids auf Silizium wurde mittels Summenfrequenzerzeugungsspektroskopie, wie in Abschnitt 3.2.4 beschrieben, vermessen. Die Oberfläche war vorher gemäß der Prozedur aus Abschnitt 3.2.1 mit CO belegt worden.

Da es sich bei den ersten SFG-spektroskopischen Experimenten zeigte, dass es während der Summenfrequenzmessungen zu einem Adsorbatverlust der Oberfläche kommen kann, wurde bei den Laserspektroskopischen Messungen der Probe immer ein CO-Gashintergrund angeboten. Damit sollte eine Bedeckungsabnahme während der Messung vermieden werden, und damit auch Probleme wie beispielsweise Signalverlust oder auch eine Bedeckungsabhängigkeit spektroskopischer Eigenschaften. Ein typischer Hintergrundgasdruck war  $p = 2 \cdot 10^{-9}\text{ mbar}$ .

Um über die Wechselwirkung verschiedener Isotopomere Hinweise auf den Einfluss der Interadsorbatdipolkopplung zwischen CO-Adsorbatmolekülen zu erhalten, wurde der Kristall nach dem üblichen Verfahren gereinigt, jedoch zunächst auf erhöhter Temperatur gehalten. In der Vakuumkammer wurde dann eine Gasatmosphäre erzeugt, die jeweils zur Hälfte aus  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  und  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  (im

Tabelle 4.2: Parameter zur Aufnahme der Spektren in Abschnitt 4.4.3.

Spektrum	Spektralbereich (nm)		Schrittweite (nm)	Pulse pro Punkt
4.10	4650–4950		5	200
4.11	4800–5000		5	200
4.12	4700–5100		5	350

Spektrum	Pulsenergien ( $\mu\text{J}$ )		Leistungsdichte ( $10^{10} \text{ W/m}^2$ )	
	IR	Vis.	IR	Vis.
4.10	$58 \pm 5$	$16,9 \pm 1,6$	$420 \pm 36$	$12,2 \pm 1,2$
4.11	$52 \pm 4$	$2,8 \pm 0,4$	$37,6 \pm 28,9$	$2,03 \pm 0,29$
4.12				

Folgenden als  $^{12}\text{CO}$  und  $^{13}\text{CO}$  abgekürzt) bestand, und der Kristall in dieser Atmosphäre auf die Messtemperatur von ca. 100 K heruntergekühlt.

Tabelle 4.2 beschreibt die Parameter, mit denen die abgebildeten Spektren aufgenommen wurden. Dies sind typische Parametersätze, die etwas variiert wurden. Die Abbildungen 4.10, 4.11 und 4.12 zeigen die aufgenommenen Spektrallinien. Ihre charakteristischen Parameter sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Bei den Messungen von Spektren von CO-Isotopomengemischen wurden etwas unterschiedliche Positionen der Linien und Linienbreiten beobachtet. So zeigte beispielsweise ein Spektrum Linienbreiten von  $\Delta\nu = 19 \text{ cm}^{-1}$  für  $^{13}\text{CO}$  und  $\Delta\nu = 15 \text{ cm}^{-1}$  für  $^{12}\text{CO}$ . Geringfügige Unterschiede oder Schwankungen in der Adsorbatbelegung der Oberfläche während der Messung sind dafür verantwortlich.

## 4.5 Schwingungslebensdauer

### 4.5.1 Messungen an H/Si(100)

Zur Überprüfung der Funktionsfähigkeit und Zuverlässigkeit des SFG-Aufbaus zur Schwingungslebensdauerermessung wurde das gut untersuchte Oberflächen-Adsorbat-System H/Si(100)-(2 × 1) (beispielsweise Chabal u. a., 1993; Oura u. a., 1999) gewählt, dessen Schwingungslebensdauer bereits von Guyot-Sionnest u. a. (1995) bestimmt wurde. Die Autoren stellten dabei aber bereits fest, dass diese Lebensdauer in erheblichem Maße vom Alter der Probe und der damit zuneh-

Tabelle 4.3: Charakteristische Parameter der Spektrallinien von  $^{12}\text{CO}$  und  $^{13}\text{CO}$ , aufgenommen mit Summenfrequenzerzeugungsspektroskopie auf Si(100). Die angegebenen Linienbreiten beziehen sich auf die volle Breite in halber Linienhöhe (FWHM).

Spektrum	System	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Breite ( $\text{cm}^{-1}$ )	Bemerkungen
4.10	$^{12}\text{CO}/\text{Si}(100)$	2081	10	
4.11	$^{13}\text{CO}/\text{Si}(100)$	2036	10	
	$(^{12}\text{CO} + ^{13}\text{CO})/\text{Si}(100)$ :			
4.12	$\hookrightarrow ^{12}\text{CO}$	2077	26	asymm. verbreitert (Richtung »rot«)
4.12	$\hookrightarrow ^{13}\text{CO}$	2024	18	asymm. verbreitert (Richtung »rot«)

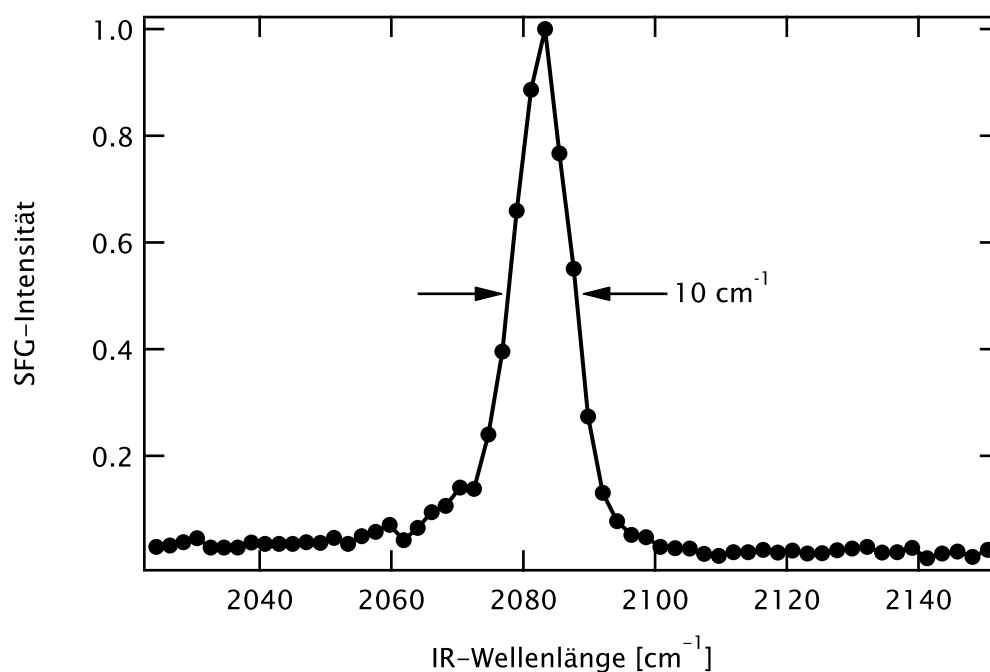


Abbildung 4.10: Schwingungsspektrum von  $^{12}\text{CO}$  auf Si(100) bei Sättigungsbedeckung. Die charakteristische Breite der Linie mit einem Maximum bei  $2081\text{ cm}^{-1}$  beträgt  $10\text{ cm}^{-1}$ .

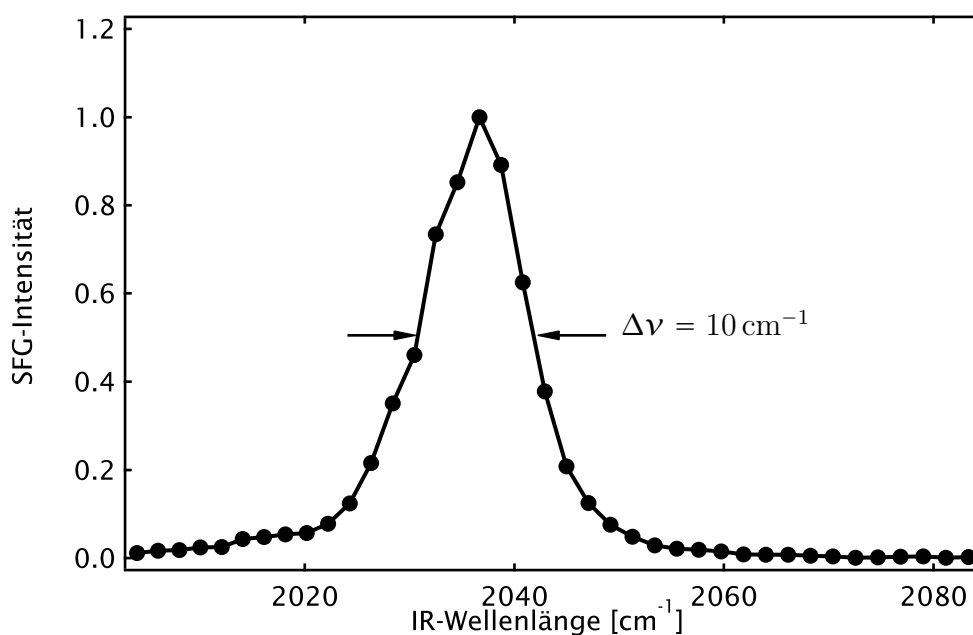


Abbildung 4.11: Schwingungsspektrum von  $^{13}\text{CO}$  auf Si(100) bei Sättigungsbedeckung. Die charakteristische Breite der Linie mit einem Maximum bei  $2036 \text{ cm}^{-1}$  beträgt auch hier  $10 \text{ cm}^{-1}$ .

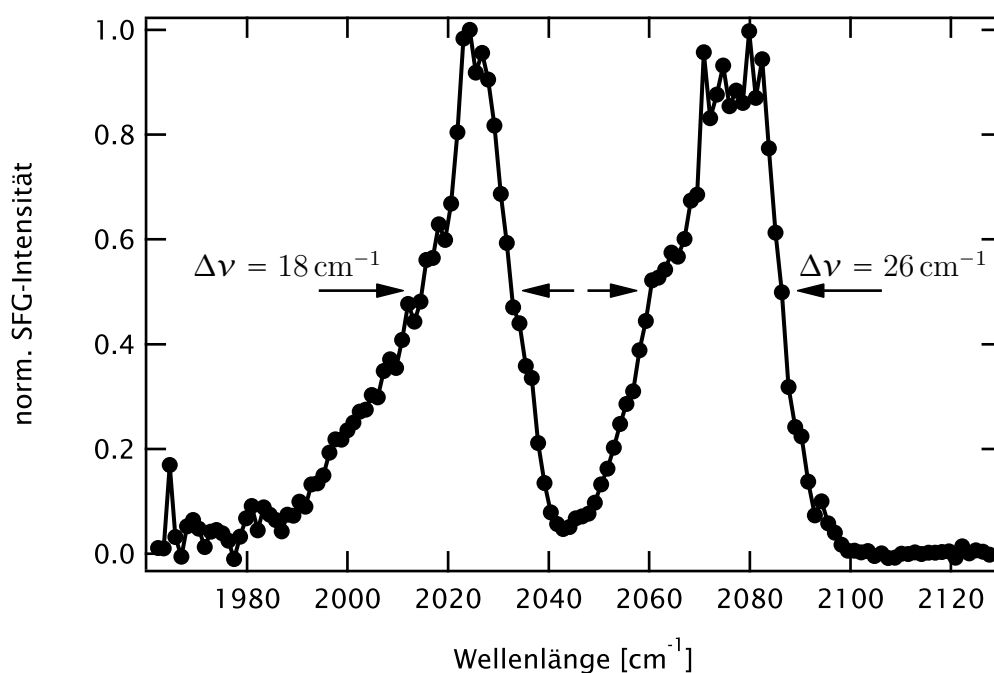


Abbildung 4.12: Schwingungsspektrum eines Gemisches von  $^{12}\text{CO}$  und  $^{13}\text{CO}$ . Für das hier abgebildete Spektrum wurde die Breite der Linie von  $^{12}\text{CO}$  auf  $\Delta\nu = 26 \text{ cm}^{-1}$ , die von  $^{13}\text{CO}$  auf  $\Delta\nu = 18 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt.



menden Defektdichte abhängig war. Dennoch wurde diese Oberfläche wegen der in unserem experimentellen Aufbau einfachen Präparation ausgewählt.

Die Probe wurde gemäß dem in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Verfahren präpariert und mit einer Wasserstoffmonolage belegt. Die präparierte Probe wurde anschließend exemplarisch mittels LEED und TPD überprüft, um sicherzustellen, dass unser Präparationsverfahren wiederholbar eine  $(2 \times 1)$ -Überstruktur erzeugt. Von einer neu präparierten Oberfläche wurde dann bei einer Proben-temperatur von 114 K, wie in Abschnitt 3.2.5 beschrieben, das Abklingen<sup>1</sup> der Schwingung vermessen. Da die Intensität  $I_{\text{SFG}}$  des Summenfrequenzsignals proportional dem Quadrat der Populationsdifferenz von Grund- und erstem angeregtem Zustand ist, wird zur Beurteilung der Anregungsdichte der Sättigungsparameter  $S$  definiert als

$$S(t) = 1 - (n_{v=0} - n_{v=1}) = 1 - \sqrt{\frac{I_{\text{SFG}}(t)}{I_{\text{SFG}}(t \ll 0)}} \quad (4.4)$$

( $t$  = Zeitdifferenz zwischen Anrege- und Abfragepuls (für positive  $t$  erfolgt der Abfragepuls nach dem Anregepuls),  $n_{v=1}$  = Besetzungszahl des ersten angeregten Schwingungsniveaus,  $n_{v=0}$  = Besetzungszahl des Schwingungsgrundzustandes,  $I_{\text{SFG}}(t)$  = Intensität des Summenfrequenzsignals zum Zeitpunkt  $t$ ,  $I_{\text{SFG}}(t \ll 0)$  = Intensität des Summenfrequenzsignals ohne vorherige Anregung (Siehe auch Guyot-Sionnest u. a., 1995).). Man kann zeigen, dass die Anregungsdichte  $n_{v=1}$  direkt proportional ist zur Größe  $S$ :

$$\frac{n_{v=1}(t)}{n_{\text{gesamt}}} = \frac{S(t)}{2}. \quad (4.5)$$

Guyot-Sionnest u. a. (1995) entwickelten für dieses System ein Modell, basierend auf einem Energieaustausch zwischen symmetrischer und asymmetrischer Streckschwingungsmode des  $(\text{H}-\text{Si})_2$ -Dimers. Die charakteristischen Konstanten dieses Modells sind die Zeitkonstanten des Abklingens zum Schwingungsgrundzustand  $T_1$  und des Energieaustausches zwischen symmetrischer und asymmetrischer Streckschwingungsmode  $T_{1\text{AS}}$ . Für die symmetrische Streck-schwingung erhielten Guyot-Sionnest u. a. die Gleichung

$$S(t) = \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \left(1 + \frac{1}{3} \exp\left(-\frac{t}{T_{1\text{AS}}}\right)\right). \quad (4.6)$$

Angewandt auf ihre Messungen, erhielten sie mittels Parameteranpassung bei einer Temperatur von 300 K Werte von  $T_1 = 1250 \pm 100$  ps und  $T_{1\text{AS}} = 90 \pm 15$  ps.

<sup>1</sup> Die Dissipation der Schwingungsenergie

Das Abklingen der Schwingung nach dem anregenden IR-Puls ist in Abbildung 4.13(a) exemplarisch dargestellt (Messparameter siehe Tabelle 4.4). Erreicht wurde hier eine maximale Anregungsdichte von

$$\frac{n_{v=1}}{n_{\text{gesamt}}} = 0,025.$$

Eine Parameteranpassung an Gleichung 4.6 (ohne Einschränkungen in der Variation der freien Variablen) für diese Messung ergibt Werte von  $T_1 = 2410 \pm 440$  ps und  $T_{1AS} = 37 \pm 25$  ps. Wird für die Austauschzeitkonstante  $T_{1AS}$  der von Guyot-Sionnest u. a. konsistent gefundene Wert vorgegeben ( $T_{1AS} := 90$  ps), ergibt sich  $T_1 = 2140 \pm 220$  ps. Bei der Anpassung einer einfach-exponentiellen Abklingfunktion der Form

$$S(t) = S_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (4.7)$$

erhält man  $\tau = 1750 \pm 150$  ps.

Die Ausgleichskurven zur einfach-exponentiellen Funktion und zu Gleichung 4.6 mit vorgegebenem  $T_{1AS}$  sind in Abbildung 4.13(b) dargestellt. Die Ausgleichskurve zu Gleichung 4.6 ohne vorgegebenen Wert von  $T_{1AS}$  ist praktisch deckungsgleich mit derjenigen zur einfach-exponentiellen Funktion und deswegen nicht separat abgebildet. Der aus der Ausgleichsrechnung für Gleichung 4.6 mit zwei freien Parametern erhaltene Wert für  $T_1$  liegt innerhalb des von Guyot-Sionnest u. a. gefundenen Bereiches für  $T_1$  von 1,2 – 8 ns; der niedrige Wert innerhalb des Intervalls deutet auf eine bereits relativ defektreiche Probe hin. Der Wert von  $T_{1AS}$  unterscheidet sich deutlich vom Wert von Guyot-Sionnest u. a.; aufgrund der großen Messwertstreuung ist eine präzise Bestimmung dieses Parameters jedoch nicht möglich.

Der bei vorgegebenem  $T_{1AS}$  sichtbare anfängliche steile Abfall der Population, den die Ausgleichskurve andeutet, wird vom abgebildeten experimentellen Ergebnis nicht wiedergegeben, was jedoch, wie eben erwähnt, durch die Messwertstreuung bedingt sein kann. Der bei dieser Rechnung erhaltene Wert für  $T_1$  ist im Rahmen der Bestimmungsgenauigkeit konsistent mit dem Wert aus der Ausgleichsrechnung mit zwei freien Parametern.

Wie in Abbildung 4.13(b) zu sehen ist, gibt auch der einfach-exponentielle Abfall die experimentellen Daten sinnvoll wieder. Die Ausgleichskurve unterscheidet sich kaum von den Ausgleichskurven an Gleichung 4.6. Eine experimentelle Unterscheidung des von Guyot-Sionnest u. a. beobachteten Signalverlaufs vom einfach exponentiellen Abfall ist bei dem Signal-zu-Rausch-Verhältnis der abgebildeten experimentellen Daten daher nicht möglich. Die Eignung des experimentellen Aufbaus für unsere Experimente wird dennoch demonstriert, insbesondere im Licht der Tatsache, dass das im Folgenden hauptsächlich benutzte

Tabelle 4.4: Parameter zur Messung in Abbildung 4.13. Die Bedeutung der Parameter ist in Abschnitt 3.2.5 beschrieben.

Parameter		
Wellenlänge	$\lambda$	= 4754 nm
Abstand Messpunkte	$\Delta t$	= 20 ps
Breite des Messbereichs		2000 ps
Anzahl Laserpulse/Sequenz		10
Anzahl Sequenzen/Messpunkt		50

Adsorbat CO eine deutlich stärkere IR-Lichtabsorption aufweist. Das führt wiederum über die höhere Anregungsdichte zu einem intensiveren SFG-Signal und deutlicherem »Ausbleichen«<sup>2</sup> und damit zu geringerem Rauschen.

#### 4.5.2 Messungen an CO/Si(100)

Die Siliziumprobe wurde zunächst gemäß dem in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Verfahren präpariert und anschließend mit CO belegt. Zur Vermeidung von Bedeckungsschwankungen wurde, wie bereits in Abschnitt 4.4.3 beschrieben, während der Messungen ein CO-Gashintergrund aufrechterhalten. Die Schwingungslebensdauer  $T_1$  wurde, wie in Abschnitt 3.2.5 beschrieben, unter Verwendung der in Tabelle 4.5 angegebenen Messparameter vermessen. Erreicht wurden dabei Anregungsdichten von bis zu

$$\frac{n_{\nu=1}}{n_{\text{gesamt}}} = 0,2.$$

Um dabei einen möglichen Einfluss der Ladungsträgerdichte bzw. der Dotierungsdichte und der durch den Dopanden erzeugten Seitenbänder im Halbleitersubstrat auf die Schwingungslebensdauer feststellen zu können, wurden die Experimente an Siliziumproben mit drei verschiedenen Dotierungsniveaus durchgeführt (Tabelle A.1 auf Seite 156).

Abbildung 4.14 zeigt das Abklingen der internen Streckschwingung des CO-Moleküls auf der Si(100)-Oberfläche. Es stellte sich heraus, dass sich die Messdaten einer individuellen Messung gut durch einen einfachen exponentiellen Abfall der Form

$$S(t) = S_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (4.8)$$

<sup>2</sup> Signalverlust durch vorherige IR-Anregung

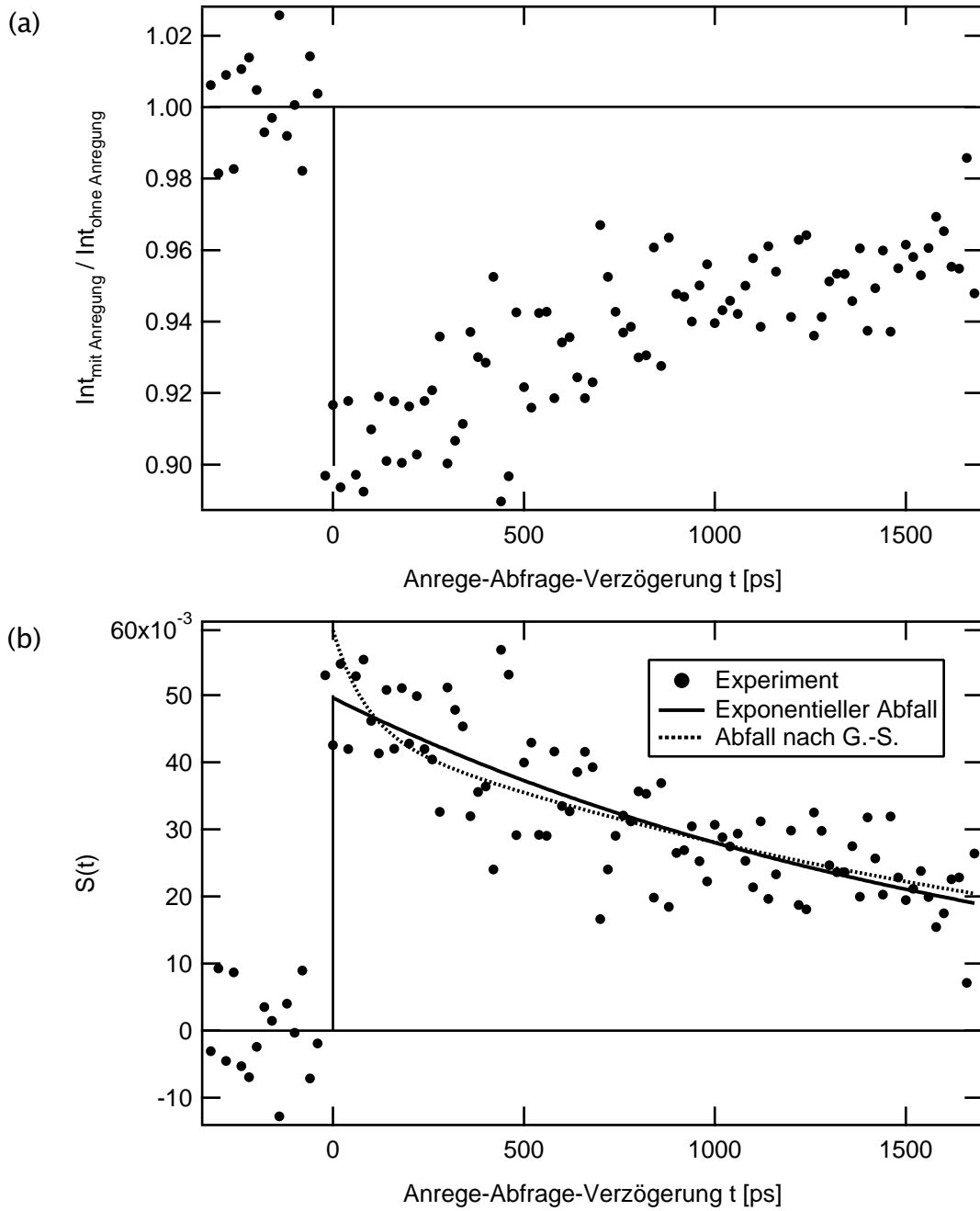


Abbildung 4.13: Abklingen der Anregung der Streckschwingung der H–Si-Bindung nach Anregung durch einen IR-Laserpuls in Abhängigkeit von der Verzögerung zwischen IR-Anrege- und Abfragepuls. (a) Verhältnis der SFG-Signalintensitäten mit und ohne vorherigen IR-Anregepuls. (b) Besetzungsverhältnis von erstem angeregtem ( $\nu = 1$ ) und Schwingungsgrundzustand ( $\nu = 0$ ) mit Ausgleichskurven.

Tabelle 4.5: Messparameter zur Messung in Abbildung 4.14. Die Bedeutung der Parameter ist in Abschnitt 3.2.5 beschrieben.

Parameter		
Wellenlänge	$\lambda$	= 4800 nm
Abstand Messpunkte	$\Delta t$	= 25 ps
Breite des Messbereichs		4000 ps
Anzahl Laserpulse/Sequenz		40
Anzahl Sequenzen/Messpunkt		20

beschreiben lassen (Abbildung 4.14(a)). Beginnend ab dem zeitlichen Überlapp zwischen Anrege- und Abfragepuls, wurde für die gezeigte Messung eine exponentielle Parameteranpassung durchgeführt, die zu einer Zeitkonstanten von  $\tau = 2535 \pm 27$  ps führte.

Um sicherzustellen, dass die Darstellung durch einen einfach-exponentiellen Abfall berechtigt ist, wurde außerdem die Größe  $S(t)$  halblogarithmisch (d. h.  $\ln(S(t))$ ) gegen die Anrege-Abfrage-Verzögerung  $t$  aufgetragen (Abbildung 4.14(b)). Die in Abbildung 4.14(b) dargestellte halblogarithmische Auftragung der Werte lässt sich sehr gut durch *eine* Ausgleichsgerade wiedergeben mit einem Korrelationskoeffizienten von  $r = 0,9925$ , wenn man von den Ausreißern bei großer Verzögerung  $t$  absieht. Diese treten jedoch in der halblogarithmischen Auftragung sehr viel stärker hervor als in der linearen Auftragung, wo sie sich nur wenig vom exponentiellen Verlauf entfernen. Des Weiteren wurde dieses Phänomen in der überwiegenden Mehrzahl der Experimente nicht beobachtet.

Bei der Aufnahme einer größeren Anzahl von Einzelmessungen wurde beobachtet, dass jede Messung für sich einen Abklingverlauf der Schwingung zeigt, der sich gut durch einen einfachen exponentiellen Abfall darstellen lässt. Die mithilfe der numerischen Ausgleichsrechnung ermittelte Standardabweichung der Lebensdauer, bezogen auf die Lebensdauer, betrug im Schnitt  $\frac{\sigma_\tau}{\tau} = 0,046 \pm 0,031$ .

Um zu beurteilen, ob die erhaltenen Lebensdauern sinnvoll als zufallsverteilt betrachtet werden können, wurde eine größere Anzahl von Messungen in Lebensdauerbereiche eingeordnet (Tabelle 4.6, letzte Spalte) und in Form eines Histogramms aufgetragen (Abbildung 4.15, hinterste Reihe.). Im Histogramm erkennt man jeweils eine Häufung von Messwerten in den Bereichen 1800 – 2100 ps und 2400 – 2700 ps sowie eine Asymmetrie in der Verteilung (Verbreiterung in Richtung großer Lebensdauern).

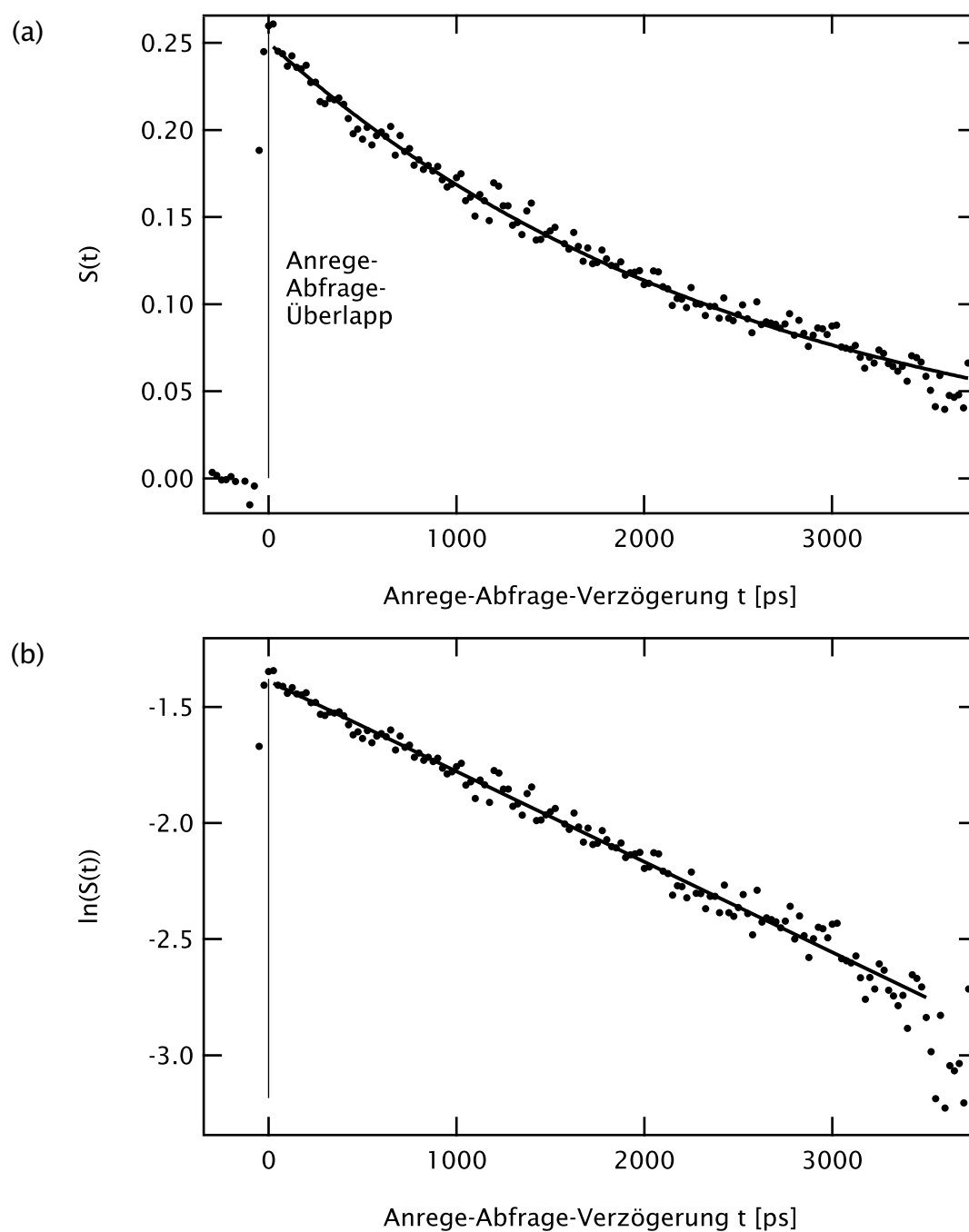


Abbildung 4.14: Abklingen der Schwingungsanregung der C–O-Bindung von CO auf Si(100) nach Anregung durch einen intensiven resonanten IR-Laserpuls.  
 (a) Sättigungsparameter  $S(t)$ . Lebensdauerparameter der Ausgleichskurve:  $\tau = 2,53 \pm 0,03$  ns. (b) Logarithmus von  $S(t)$ .

Sollte es sich bei der beobachteten Streuung der Messwerte um eine Impräzision des Messverfahrens handeln, so wäre mit normalverteilten Messwerten um einen zentralen Mittelwert herum zu rechnen. Die Struktur des Histogramms lässt das bereits unwahrscheinlich erscheinen. Dennoch wurde die statistische sog. *Nullhypothese* »Es handelt sich um Gauß-normalverteilte Messwerte« mithilfe des *Shapiro-Wilk-Tests* (Shapiro u. Wilk, 1965) überprüft.

Die beiden rechten Spalten von Tabelle 4.7 führen die Prüfgröße  $W$  des Shapiro-Wilk-Tests auf und die daraus abgeleitete Wahrscheinlichkeit  $p_{\text{normalverteilt}}$ , die *Alternativhypothese* »Es liegt keine Gaußsche Normalverteilung vor« zu unrecht verworfen zu haben. Wie man sieht, trifft die Alternativhypothese für die Probe Nr. 2 »wahrscheinlich« (d. h.  $p_{\text{normalverteilt}} \leq 0,2$ ), für die Proben Nr. 1 und 3 sowie die Gesamtheit »signifikant« (d. h.  $p_{\text{normalverteilt}} \leq 0,05$ ) zu. Es ist daher also *nicht* von einer Normalverteilung der Werte auszugehen.

Als handhabbare Kenngröße wurde für alle Wertereihen ein Mittelwert mit Standardabweichung errechnet (Tabelle 4.7). Des Weiteren sind hier auch jeweils die größte und die kleinste beobachtete Schwingungslebensdauer aufgeführt.

Die Beurteilung, ob die Schwingungslebensdauern auf den unterschiedlich dotierten Proben unter Berücksichtigung des Streuverhaltens der Messwerte verschieden sind, erfolgt anhand des Histogramms und der Mittelwerte. Berücksichtigt man die Standardabweichungen, sind die Mittelwerte nicht signifikant unterschiedlich. Bei der Betrachtung der Histogramme der einzelnen Dotierungsniveaus (Abbildung 4.15) fällt ins Auge, dass das Häufigkeitsmaximum der Probe mit  $R_{\text{spez.}} = 3 \text{ m}\Omega\text{cm}$  (Nr. 3) mit dem linken Häufigkeitsmaximum der Probe mit  $R_{\text{spez.}} = 1 - 20 \Omega\text{cm}$  (Nr. 1) zusammenfällt. Das Häufigkeitsmaximum der Probe mit  $R_{\text{spez.}} = 3 \text{ m}\Omega\text{cm}$  (Nr. 2) ist ebenfalls in diesem Bereich zu beobachten; das Verhalten dieser Proben ist vor allem auch im Hinblick auf große Lebensdauern recht ähnlich. Zieht man in Betracht, dass für die Proben Nr. 2 und 3 eine deutlich geringere Anzahl von Einzelmessungen auf nur jeweils einer physikalischen Probe vorliegt und sich somit eine schlechtere Statistik ergibt, so ist die Schlussfolgerung gerechtfertigt, dass das beobachtete Verhalten letztlich für alle Proben dasselbe ist. Daher ist es dann sinnvoll, alle Messungen zusammenzufassen und zusammen darzustellen (letzte Zeile von Tabelle 4.7 und letzte Reihe in Abbildung 4.15).

Zusätzlich zu den bisher beschriebenen Messungen mit dem Isotopomer  $^{12}\text{CO}$  wurden auch Messungen an mit dem Isotopomer  $^{13}\text{CO}$  bedeckten Si(100)-Oberflächen durchgeführt. Im Rahmen der experimentellen Streuung wurden für beide Spezies identische Lebensdauern ermittelt.

Tabelle 4.6: Klassifizierung von Lebensdauer messwerte für die Histogrammdarstellung (Abbildung 4.15).

Bereich von $\tau$ (ps)	Spez. Widerstand ( $\Omega\text{cm}$ )			Gesamt
	0,003	1000	1-20	
$\leq 1500$	0	0	0	0
1500 – 1800	1	1	3	5
1800 – 2100	4	3	10	17
2100 – 2400	1	3	6	10
2400 – 2700	1	0	18	19
2700 – 3000	1	2	5	8
3000 – 3300	0	2	3	5
3300 – 3600	0	0	3	3
3600 – 3900	0	1	3	4
3900 – 4200	0	0	0	0
4200	0	1	3	4
Gesamtzahl Messungen	8	13	54	75

Tabelle 4.7: Ergebnisse der Schwingungslebensdauer messungen von  $T_1$  der internen Streck-schwingung von CO auf verschieden dotierten Si(100)-Kristallen in Form deskriptiver statistischer und stochastischer Parameter. Die letzte Zeile fasst die Ergebnisse der ersten drei Zeilen zusammen unter der Annahme, dass ein Einfluss des Dotierungsniveaus nicht vorliegt.

Probe Nr.	$\bar{\tau}$ (ps)	$\sigma_{\tau}$ (ps)	$\tau_{\min.}$ (ps)	$\tau_{\max.}$ (ps)	Anzahl Einzel-messungen	Prüfgröße $W$	Niveau $p_{\text{normalverteilt}}$
1	2620	680	1560	4540	54	0,9248	0,002
2	2640	820	1700	4680	13	0,891	0,101
3	2130	370	1880	2920	8	0,8177	0,044
Alle	2570	700	1560	4680	75	0,9367	0,001



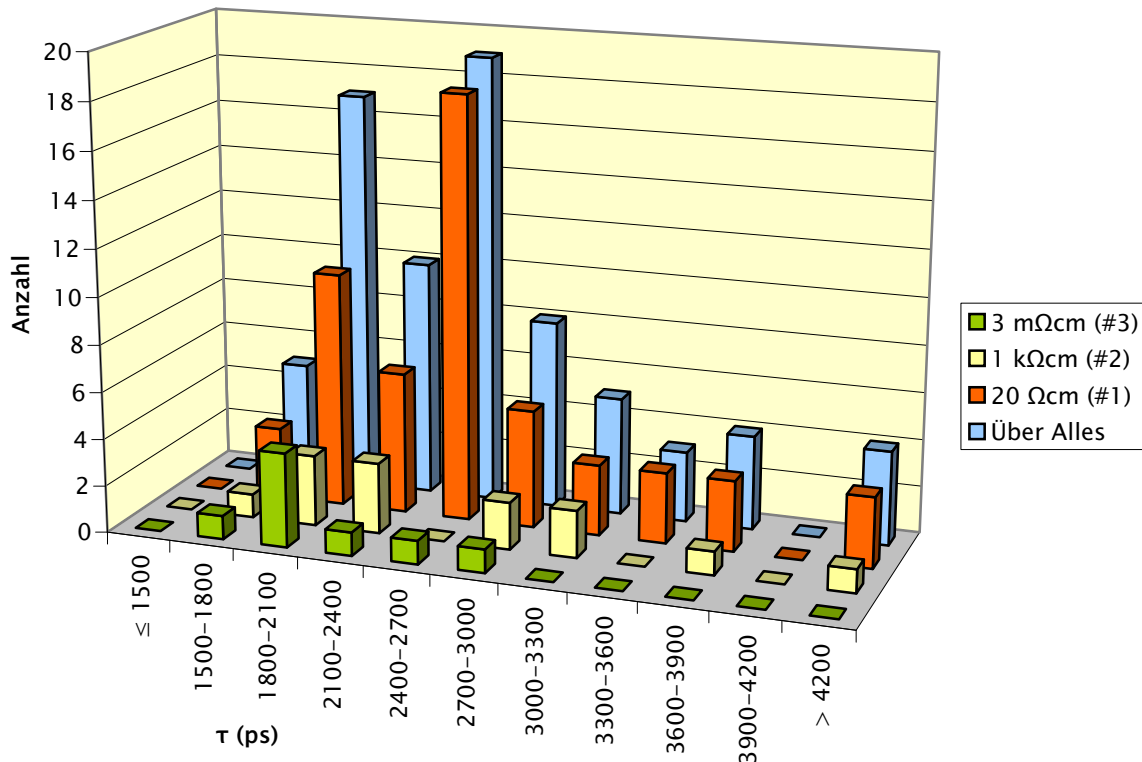


Abbildung 4.15: Darstellung des Histogramms der Lebensdauerermesswerte, sortiert nach Dotierungsniveau des Substrats. Aufgetragen ist jeweils die Anzahl der Einzelmesswerte im angegebenen Bereich (Bereichsbreite: 300 ps). Die hinterste (blaue) Reihe fasst sämtliche Einzelmessungen zusammen.

#### 4.5.3 Messungen an CO/Si(100) mit gemischten C-Isotopen

Für die Experimente zur Schwingungslebensdauer an Oberflächen mit gemischten C-Isotopen wurde der Kristall, wie in Abschnitt 4.4.3 beschrieben, mit einer Mischung von  $^{12}\text{CO}$  und  $^{13}\text{CO}$  präpariert.

Abbildung 4.16 zeigt Abklingkurven der Schwingungsanregung von CO auf Si(100) für das Isotopomer  $^{12}\text{CO}$  sowohl im Reinzustand als auch im Isotopomengemisch. Die hier abgebildeten Abklingkurven der reinen Isotopomere werden durch Abklingkonstanten beschrieben, die innerhalb des in Abschnitt 4.5.2 angegebenen Streubereichs liegen und somit als typisch für isotopenreines CO angesehen werden können.

Für die Messung der Schwingungslebensdauer der CO-Isotopomere in einem Gemisch wurde der Laser jeweils auf die resonante Wellenlänge eines Isotopomers abgestimmt und, wie üblich, eine Abklingkurve aufgenommen. Der beschleunigte Abfall der Schwingungsanregung ist in Abbildung 4.16 deutlich zu erkennen. Es wurden für beide Isotopomere Abklingkonstanten bestimmt, die

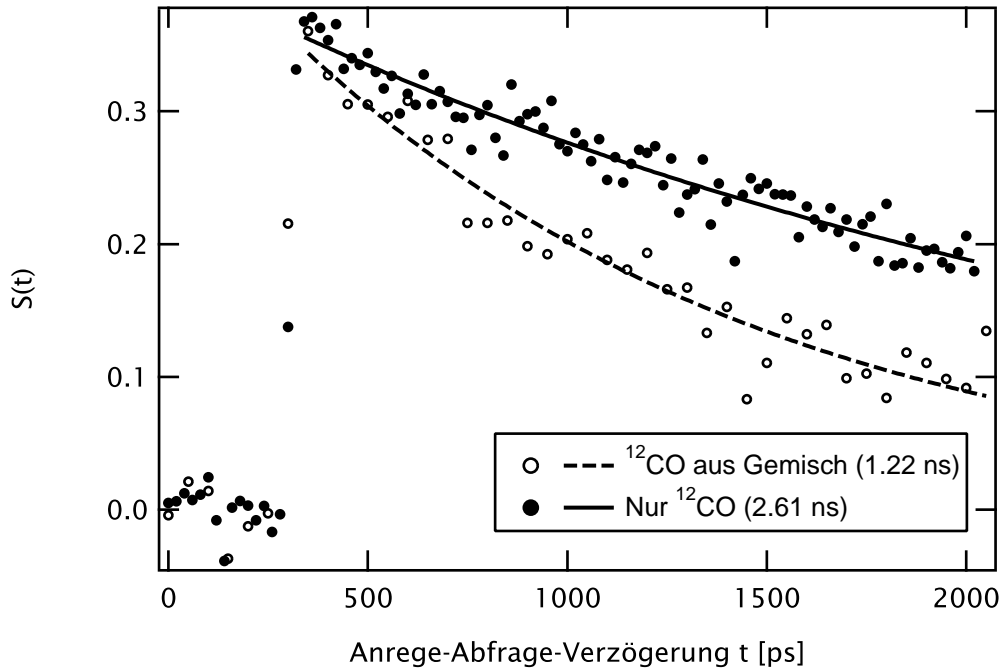


Abbildung 4.16: Abklingen der Schwingungsanregung von CO, gemessen für isotopenrein und isotopengemischte belegte Si(100)-Oberflächen. Exemplarisch sind hier Abklingkurven der Schwingung von  $^{12}\text{CO}$  abgebildet; die Abklingkurven von  $^{13}\text{CO}$  ergeben sich analog. Deutlich ist der schnellere Abfall der Schwingungsanregung für Gemische erkennbar.

im Rahmen der experimentellen Genauigkeit identisch sind. Ihr Wert beträgt

$$\tau = 1220 \pm 110 \text{ ps}.$$

#### 4.5.4 Messungen an CO/Si(100) mit Oberflächendefekten

##### 4.5.4.1 Oberflächendefekte durch Ionenbeschuss

Um den Einfluss des Zustandes der Oberfläche auf den Energieaustausch und damit die Schwingungslebensdauer beurteilen zu können, wurden auf einer sauberen Si(100)-Oberfläche durch Beschuss mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen Defekte erzeugt und in Abhängigkeit von der Ionendosis auf der Oberfläche die jeweilige Schwingungslebensdauer bestimmt.

Zur Defekterzeugung wurde die Probe mit der Oberfläche senkrecht zur Ionenkanone ausgerichtet. Die  $\text{Ar}^+$ -Ionen trafen mit einer kinetischen Energie von

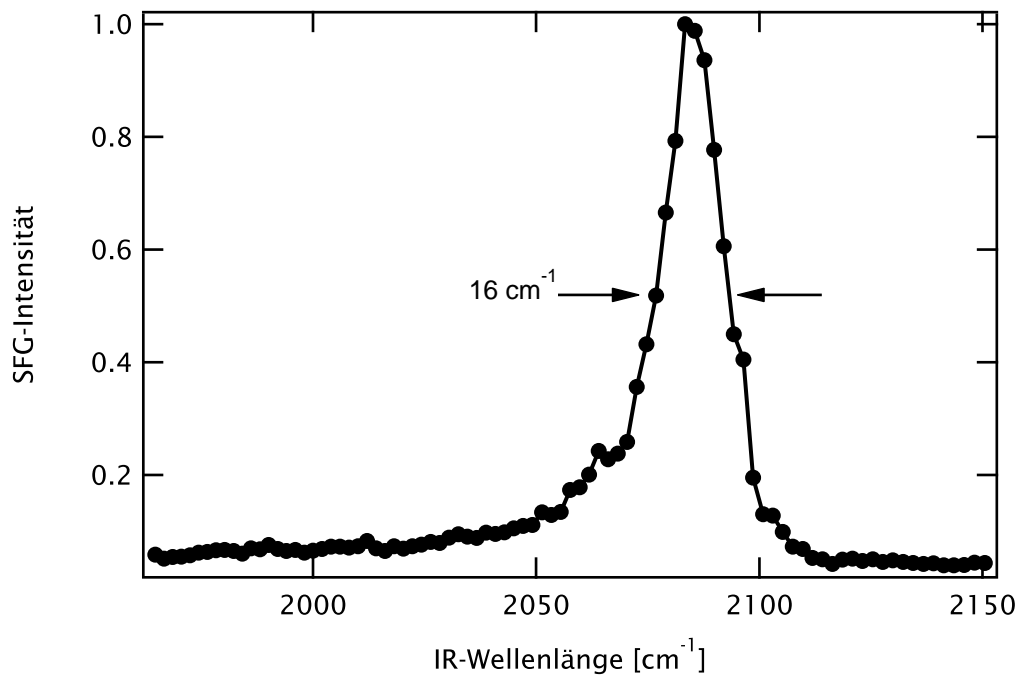


Abbildung 4.17: Schwingungsspektrum von CO auf einer Si(100)-Oberfläche nach einer Ionen-dosis von  $0,12 \text{ C/m}^2$ . Die Breite der Resonanzlinie auf halber Höhe betrug hier  $16 \text{ cm}^{-1}$ .

3 keV senkrecht auf die Probe, was zu Defekten ähnlich den in Abbildung 2.8 abgebildeten führen sollte.

Der Ionenstrom auf der Probe betrug typischerweise  $I_{\text{Ar}^+} = 0,16 \mu\text{A}$ . Wenn angenommen wird, dass die Probe von der Ionenkanone gleichmäßig bestrahlt wurde, ergibt dies bei einer Probenfläche von  $A = 5 \text{ mm} \cdot 20 \text{ mm} = 100 \text{ mm}^2$  eine Ionendichte auf der Probe von  $I_{\text{Ar}^+}/eA = 10^{16} \text{ 1/m}^2\text{s}$ , entsprechend einer Ionendichte pro Atom von  $I_{\text{Ar}^+}/eA = 10^{-3} \text{ 1/s}$ .

Der Zustand der Oberfläche wurde mittels Elektronenbeugung (LEED) makroskopisch untersucht. Nach 5 min Ionenbeschuss (entsprechend  $3 \cdot 10^{18} \text{ Ionen/m}^2$ ) war das Beugungsbild verschwunden und damit keine langreichweitige Ordnung mehr nachweisbar.

Ein an einer behandelten Probe aufgenommenes Spektrum zeigte keine Verschiebung der Resonanzlinie. Es konnte allerdings eine Verbreiterung der Linie auf rund  $14 - 17 \text{ cm}^{-1}$  und eine leichte Schwanzbildung zur »roten« Seite hin beobachtet werden (Abbildung 4.17).

Tabelle 4.8 zeigt die Ergebnisse von Schwingungslebensdauer-messungen nach dem Ionenbeschuss des Kristalls. Teilweise sind zu den Ionendosen aus experimentellen Gründen lediglich Einzelmessungen verfügbar. Daher ist die

Tabelle 4.8: Schwingungslebensdauer  $T_1$  auf einer mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen (Energie: 3 keV) beschossenen Si(100)-Oberfläche, in Abhängigkeit von der Ionendosis.

Sputterdauer [s]	Ionendosis [C/m <sup>2</sup> ]	Ionendosis pro Si-Atom	Schwingungs- lebensdauer [ps]
0	0	0	1784
10	0,010	0,006	1723
20	0,020	0,012	1601
40	0,040	0,025	1911
120	0,120	0,075	1495
160	0,160	0,010	1174
300	0,300	0,187	1102

generelle Angabe von statistischen Messfehlern zu den einzelnen Messpunkten nicht möglich; die zur Verfügung stehende, recht geringe, Standardabweichung der Lebensdauerregressionsrechnung würde die reale Ergebnisstreuung der Lebensdauer sicherlich unterschätzen. Daher wurde der Messfehler der einzelnen Messpunkte auf der Basis der Streuung der Lebensdauermessungen auf der hochdotierten Siliziumprobe (Ergebnisse aus Abschnitt 4.5.2) abgeschätzt zu  $\sigma_T = 400$  ps (Standardabweichung). Die Tendenz der Entwicklung der Schwingungslebensdauer mit zunehmender Ionendosis ist deutlich erkennbar. Abbildung 4.18 zeigt die Schwingungslebensdauer als Funktion der Ionendosis des Kristalls.

### 4.5.4.2 Oberflächendefekte durch Adsorption von Wasser

Da speziell durch Wasser verursachte Oberflächendefekte für die Adsorption von CO auf Si(100) eine besondere Rolle spielen (siehe Abschnitt 2.2.3), lag es nahe, deren Einfluss auf die Schwingungslebensdauer ebenfalls zu untersuchen.

Dazu wurde in die Vakuumapparatur ein Kapillardoser eingesetzt und mit einem Wasserreservoir (gefüllt mit »Millipore«-Wasser) verbunden. Diese Konstruktion ermöglichte es, die Probe dem Wasser auszusetzen, ohne gleichzeitig das Vakuum in der Kammer nennenswert zu beeinträchtigen. Es war hierbei jedoch nicht zuverlässig möglich, die Wasserdosis, die die Oberfläche erhalten hat, abzuschätzen.

Es zeigte sich, dass eine Wasserdosis, die zu einem messbaren Druckanstieg innerhalb der Vakuumkammer führte, bereits innerhalb von wenigen Sekunden zum vollständigen Verschwinden des SFG-Signals führte. Daher wurde eine be-

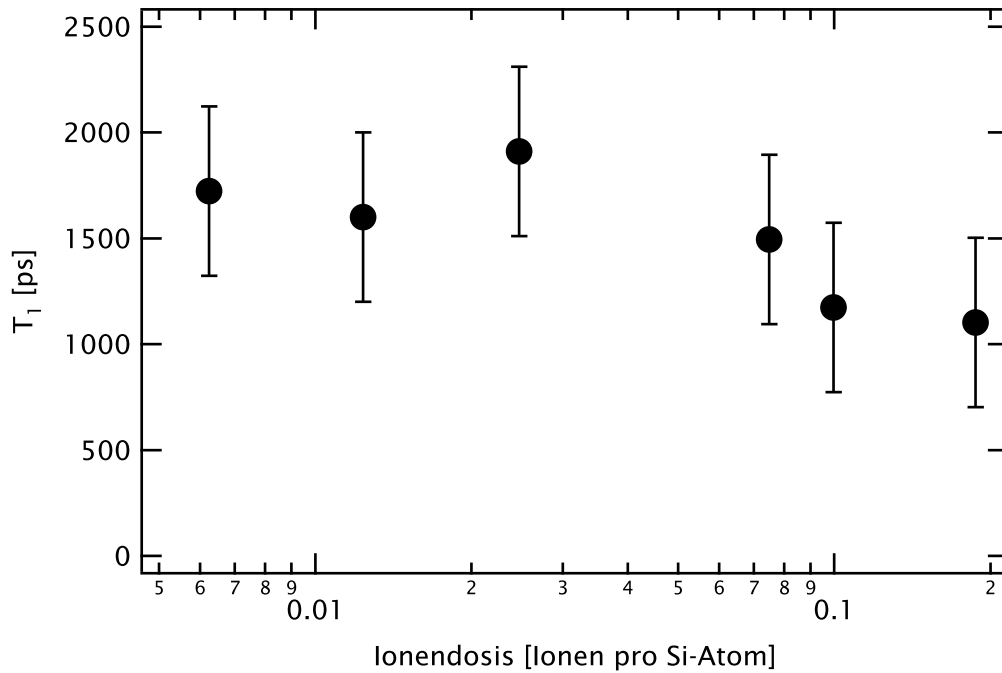


Abbildung 4.18: Schwingungslebensdauer  $T_1$  auf einer mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen (Energie: 3 keV) beschossenen Si(100)-Oberfläche (Ergebnisse aus Tabelle 4.8). Die Fehlerbalken wurden abgeschätzt basierend auf der Ergebnisstreuung der Schwingungslebensdauer-messungen auf dem hochdotierten Si-Kristall.

reits mit CO bedeckte Probe bei laufendem SFG-Aufbau solange mit Wasser behandelt, bis die Intensität des erzeugten SFG-Signals der  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Streckschwingung auf  $1/2$  bis  $1/5$  seiner ursprünglichen Intensität gefallen war. Danach wurde die Probe für den Rest des Experiments wieder einem CO-Gashintergrund von  $10^{-8}$  mbar ausgesetzt. Die nach einer solchen Behandlung durch einen IR-Anregepuls erreichte Schwingungsanregungsdichte, beobachtet durch die Messgröße  $S$ , fiel deutlich kleiner aus ( $S \approx 0,06$ ) als bei einer Schwingungslebensdauer-messung an einer unbehandelten Probe ( $S \approx 0,25$ ).

Ein an einer behandelten Probe aufgenommenes Spektrum zeigte keine nennenswerten Unterschiede zum Spektrum der unbehandelten Probe (abgesehen von der geringeren Signalintensität). Lediglich eine leichte Verbreiterung der Linie auf  $12 - 14 \text{ cm}^{-1}$  konnte beobachtet werden, jedoch keine Asymmetrie der Linienform oder eine Schwanzbildung.

Im Laufe von mehreren Stunden nach einer derartigen Behandlung zeigte sich eine weitere, irreversible Abnahme der Intensität des SFG-Signals der  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Streckschwingung, die letztlich eine Beobachtung eines Ausbleichens des SFG-Signals durch vorherige Schwingungsanregung unmöglich machte. Ich vermute,

dass eine chemische Umwandlung des oberflächenadsorbierten Wassers zu Siliziumoxid stattfindet, was aufgrund der großen Wassermenge zum Verlust von Absorptionsplätzen für CO führt.

Die wenigen auswertbaren Messungen an diesem System geben kein einheitliches Bild der Schwingungslebensdauer. Es wurden Lebensdauern gefunden von  $\tau = 2270 \pm 260$  ps und  $\tau = 1050 \pm 160$  ps. Wasserinduzierte Defektstellen können demnach einen merklichen verkürzenden Einfluss auf die Schwingungslebensdauer haben; jedoch können die vorliegenden Messungen das nicht definitiv belegen. Ein wichtiger Grund hierfür ist die mit unserem Aufbau äußerst eingeschränkte Reproduzierbarkeit definiert wasserbelegter Si(100)-Oberflächen.

### 4.5.5 Dephasierungszeit (FID)

Um die Dephasierung der internen Streckschwingung von CO auf Si(100) beurteilen zu können, wurde der »Free Induction Decay« nach dem in Abschnitt 3.2.6 beschriebenen Verfahren aufgenommen. Da die Dephasierungszeit der CO-Streckschwingung im Bereich der Laserpulsdauer erwartet wurde, wurde dieses Experiment jeweils einmal auf einer adsorbatbedeckten und einer unbedeckten Si(100)-Oberfläche durchgeführt, wozu das kleine, auf dieser Oberfläche aber deutlich messbare (Guyot-Sionnest u. a., 1995) nichtresonante SFG-Signal der Si(100)-Oberfläche ausgenutzt wurde. Der Intensitätsverlauf des Summenfrequenzsignals bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 4800$  nm für beide Messungen ist in Abbildung 4.19 aufgetragen. Die beiden in ihrer Intensität deutlich unterschiedlichen<sup>3</sup> Signale wurden unabhängig voneinander auf den Maximalwert 1 normiert.

Im Signal der adsorbatbedeckten Oberfläche erfolgt, verglichen mit dem nichtresonanten Signal der unbedeckten Oberfläche, der Anstieg der Intensität (linke Flanke des Peaks) ein klein wenig früher. Das dürfte vermutlich ein Artefakt des Experiments sein, entstanden beispielsweise durch Erreichen des Sättigungsgebietes des Photoelektronenvervielfachers beim Signal der adsorbatbedeckten Oberfläche. Daher wird diesem Phänomen keinerlei weitere Bedeutung beigemessen. Der Abfall der Schwingungspolarisation bei positiver Verzögerung (d. h. der sichtbare Laserpuls trifft nach dem IR-Puls an der Probe ein) der einfallenden Pulse ist dagegen deutlich erkennbar. Er liegt mit einer zeitlichen Größenordnung von 10 ps unterhalb der Laserpulsdauer, was es schwierig macht, die Beiträge der beiden Signale zu separieren.

---

<sup>3</sup> Intensitätsunterschied ca. Faktor 100

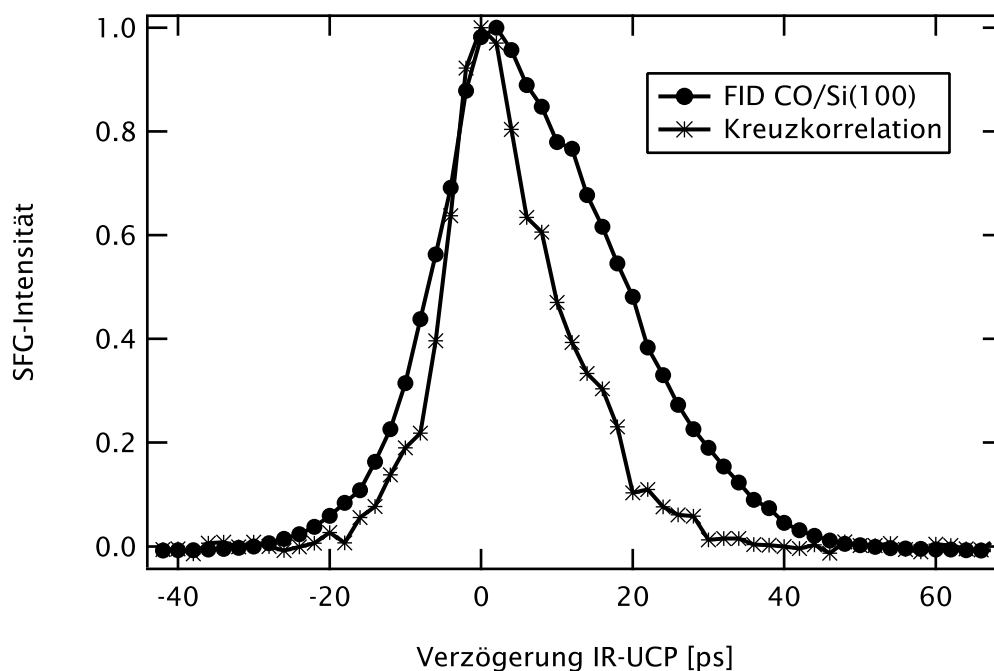


Abbildung 4.19: Free Induction Decay der internen Streckschwingung von CO/Si(100), aufgenommen bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 4800$  nm. Außerdem ist das Kreuzkorrelationssignal der sauberen Si(100)-Oberfläche abgebildet, aufgenommen bei der selben Wellenlänge.

#### 4.5.6 Messungen an Adsorbatmischungen

In Ergänzung zu den Schwingungslebensdauermessungen an isotopengemischten Adsorbaten wurde versucht, eine Oberfläche mit einer Adsorbatmischung von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid zu erzeugen und daran die Schwingungslebensdauern zu bestimmen. Diese Experimente sollten dazu dienen, die Kopplung der Schwingungsmoden verschiedener Adsorbate zu beleuchten. Dazu wurde zunächst eine saubere Siliziumoberfläche mit atomarem Wasserstoff gesättigt, anschließend soweit geheizt, dass ein Teil des Wasserstoffs thermisch desorbierte, und schließlich auf 100 K abgekühlt. Durch anschließendes Begasen mit CO wurden die freigewordenen Adsorptionsplätze mit CO belegt.

Die Vermessung der Adsorbatschwingungslebensdauern dieser Oberfläche erwies sich als nicht möglich, da mehrfach beobachtet wurde, dass die Intensität des CO-Signals auf solch einer Oberfläche während einer Schwingungslebensdauermessung bis nahezu auf Null abnimmt. Dies zeigt, dass solch eine Oberfläche unter den Bedingungen dieses Experiments nicht stabil bleibt.

### 4.6 Anregung von Obertönen durch heiße Elektronen

Wie in Abschnitt 3.2.7 beschrieben, wurden durch einen UV-Puls heiße Elektronen erzeugt, um damit Obertöne anzuregen.

Als Folge der UV-Einstrahlung kam es zunächst zur Photodesorption von CO. Durch die dadurch bedingte Einstellung eines veränderten Ad- und Desorptionsgleichgewichts hin zu einer kleineren Oberflächenbedeckung fiel das Signal des Fundamentalübergangs ( $\nu = 0 \rightarrow 1$ ) zunächst um ca. den Faktor 3 ab. Diese nicht-instantane<sup>4</sup> Veränderung diente als Indikator für den räumlichen Überlapp von SFG-Pulspaar und UV-Puls und wurde dazu benutzt, um durch Minimierung des SFG-Signals den räumlichen Überlapp zu optimieren. Die Bestimmung der effektiven Energiedichte des UV-Lichtstrahls auf der Probenoberfläche war aufgrund des Strahlprofils und des experimentellen Aufbaus nur eingeschränkt möglich.

Nimmt man vereinfachend an, die SFG-Intensität sei linear zur Oberflächenbedeckung,<sup>5</sup> so bedeutet die beobachtete Intensitätsveränderung, dass auch die Oberflächenbedeckung um ca. den Faktor 3 reduziert wurde.

Ein problematischer Punkt bei der Durchführung der Experimente war die sichere Herstellung und der Nachweis des zeitlichen Überlapps von UV-Puls und SFG-Pulspaar. Die mechanische Bestimmung der Strahlweglängen durch Ausmessen war nur mit beschränkter Genauigkeit möglich. Eine Unsicherheit im Zeitabstand von UV-Puls und SFG-Pulspaar von größenordnungsmäßig bis zu 100 ps war die unvermeidliche Folge.

Die Ausbildung eines breiten »Schwanzes« war an der roten Seite der Fundamentalschwingung zu beobachten, ebenso wie eine zusätzliche Erhebung, etwa  $13\text{ cm}^{-1}$  rotverschoben von der Position der Fundamentalschwingung, bei  $\tilde{\nu} = 2068\text{ cm}^{-1}$ . Der Signalverlauf ist in Abbildung 4.20 dargestellt.

Es waren Schwankungen in der Intensität und Lage des zusätzlichen Maximums und des »Schwanzes« zu beobachten. So wurde das Maximum beispielsweise auch einmal bei einer Position von  $\tilde{\nu} = 2055\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, d. h. bei einer Rotverschiebung von  $26\text{ cm}^{-1}$ . Eine Variation in der Intensität des zusätz-

---

<sup>4</sup> bedingt durch die nötige Zeit zur Einstellung des neuen Ad- und Desorptionsgleichgewichts

<sup>5</sup> Wie bereits in Abschnitt 2.1.3.1 ausgeführt, ist diese Annahme nicht prinzipiell gültig. Wenn man jedoch berücksichtigt, dass die CO-Moleküle auf Si(100) nicht statistisch verteilt, sondern in einer Inselstruktur vorliegen, so ist die Annahme gerechtfertigt, dass sich die elektronische Umgebung des einzelnen CO-Adsorbatmoleküls nicht wesentlich ändert und daher im Rahmen dieser *Abschätzung* die SFG-Signalintensität als linear zur Bedeckung betrachtet werden kann.



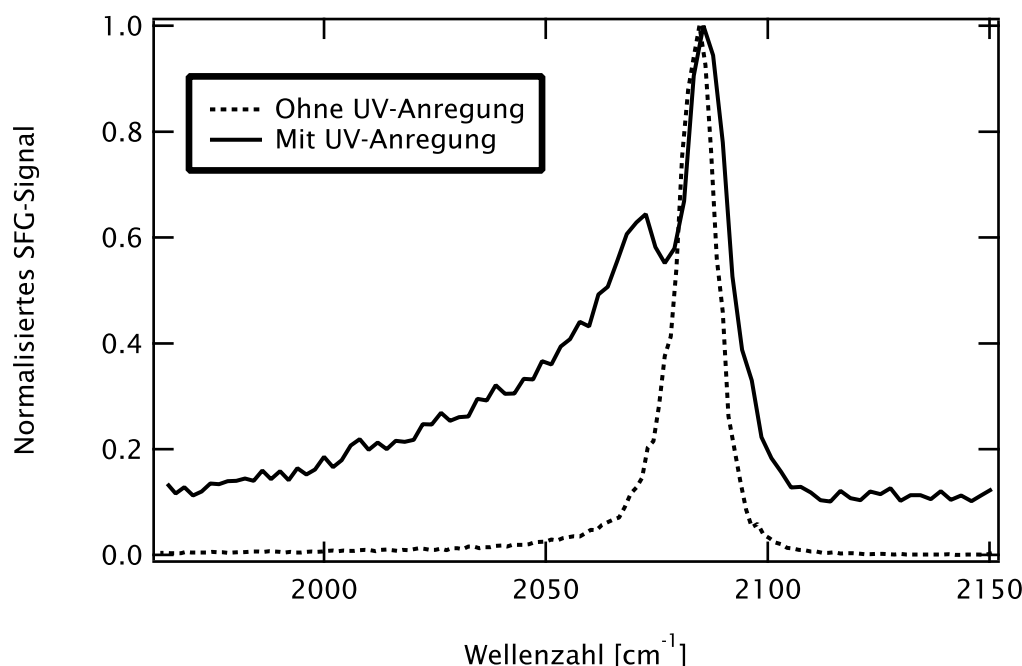


Abbildung 4.20: Schwingungsspektrum der internen CO-Streckschwingung auf Si(100) ohne und mit vorausgehender UV-Anregung. Man erkennt deutlich den zusätzlichen breiten »roten Schwanz« und ein zweites Intensitätsmaximum. Die Spektren wurden unabhängig voneinander normiert.

lichen Maximums kann in beschränktem Maße auch auf die Unsicherheit der eingestrahnten UV-Lichtmenge zurückgeführt werden.

Außerdem ist es nach einem bestimmten Zeitpunkt nicht mehr gelungen, diese Messung zu reproduzieren; d. h. es wurden - trotz Einstrahlung des UV-Pulses - das zusätzliche Maximum und der rote Schwanz nicht mehr beobachtet. Ein dafür verantwortlicher Faktor konnte bisher nicht isoliert werden. Daher ist nach dem derzeitigen Stand diese Messung mit Vorsicht zu betrachten.

Auf den Einwand hin, bei dem »Schwanz« könnte es sich um ein durch Wasser auf der Probe verursachtes Artefakt handeln (Morkel und Rupprechter, Konferenzdiskussionen auf der ECOSS 14, Paris 2006, und dem SFG-Workshop der Fa. TOPAG, Potsdam-Golm 2006), wurden SFG-Spektren mit und ohne zusätzliche UV-Anregung an Proben aufgenommen, die auf die in Abschnitt 4.5.4.2 beschriebene Weise mit Wasser belegt worden waren. Ein zusätzlicher Effekt durch die Adsorption von Wasser war auf diesen Spektren nicht auszumachen, wie auch bereits in Abschnitt 4.5.4.2 erwähnt.



## 5 Diskussion

Im vorhergehenden Kapitel wurden die erhaltenen Messergebnisse präsentiert und erste Folgerungen gezogen. Im Folgenden soll auf die Aussagekraft der Ergebnisse eingegangen, und es sollen Schlussfolgerungen gezogen werden. Abschließend werden Verbesserungsmöglichkeiten und mögliche weitere Untersuchungen vorgeschlagen.

### 5.1 Temperaturprogrammierte Desorption von CO

#### 5.1.1 Isotopenreines CO

Das Thermodesorptionssignal von isotopenreinem CO auf Si(100) (Abbildung 4.3 auf Seite 72) entspricht dem in der Literatur beschriebenen Verhalten. Der von Kubo u. a. (1998) als  $\alpha$ -CO bezeichnete Desorptionsspeak ist das prominente Kennzeichen des Spektrums, und auch die maximale Desorptionstemperatur von 180 K stimmt überein. Die von diesen Autoren als  $\alpha_0$ -CO bezeichnete Schulter bei 235 K ist in unserem Spektrum nicht zu erkennen. Dieses von Bu u. Lin (1993), Young u. a. (1995) und Hu u. a. (1997) beobachtete Phänomen ist vor allem bei kleinen Bedeckungen deutlich sichtbar. Sein Fehlen ist in Anbetracht der von uns beabsichtigten hohen Bedeckung nicht verwunderlich. Darüber hinaus ist ein, vor allem bei der Messung mit zehnminütiger CO-Exposition, zu beobachtender Peak bei 375 K sichtbar. Dieser entspricht vermutlich der von Chamberlain u. a. (1994) beschriebenen und von Kubo u. a. (1998) als  $\beta$ -CO bezeichneten Spezies, die durch Adsorption von thermisch aktiviertem CO bei hoher Temperatur (300 K) entsteht und bei rund 400 K desorbiert.

Diese Adsorption von CO bei Raumtemperatur wurde von Chamberlain u. a. (1994) vor allem dann beobachtet, wenn in der Vakuumkammer Filamente in Betrieb waren. Von Young u. a. (1995) und Bu u. Lin (1993) wurde dieses Phänomen jedoch nicht beobachtet. Kubo u. a. (1998) schlussfolgern in ihrer Arbeit, dass daher möglicherweise der Zustand der Oberfläche (beispielsweise abhängig von der Defektdichte, die wiederum von der Qualität der Probenpräparation abhängt) für das Entstehen dieser Spezies mitverantwortlich ist. Das kann als Hinweis darauf dienen, dass unsere Siliziumoberfläche eine nicht vernachläss-

sigbare Defektdichte aufwies. Näher quantifizierbar oder überprüfbar ist diese These mit unserer Ausstattung nicht.

In unserem Vakuumsystem ist das einzige mit einem geheizten Filament ausgerüstete und während eines TPD-Experiments in Betrieb befindliche System das Massenspektrometer, das darüber hinaus in unmittelbarer Nähe der Probe angeordnet ist. Ich nehme daher an, dass es sich bei dem von uns beobachteten  $\beta$ -CO um zunächst bei tiefer Temperatur desorbiertes, am Filament des Spektrometers thermisch aktiviertes und anschließend readsorbiertes CO handelt. Über die Readsorption von thermisch desorbiertem CO wurde bereits von Bu u. Lin (1993) berichtet, auch wenn es sich dort um den  $\alpha$ -Desorptionspeak handelte.

Um sicherzustellen, dass unsere CO-Gasdosis tatsächlich zur Sättigung der Oberfläche führt, wurde eine Messreihe mit unterschiedlicher Expositionszeit der Probe bei konstantem CO-Druck durchgeführt und das Desorptionssignal integriert (Abbildung 4.4 auf Seite 73). Es ist für die Expositionszeiten bis 6 min noch ein leichter Anstieg der freigesetzten Gasmenge erkennbar. Für längere Expositionszeiten bietet sich die Interpretation als statistische Streuung an. Daher darf davon ausgegangen werden, dass eine Expositionszeit von 10 min bei  $10^{-8}$  mbar mit nachfolgender Dauerexposition bei  $2 \cdot 10^{-9}$  mbar ausreicht, um die Siliziumoberfläche mit CO zuverlässig zu sättigen und gesättigt zu halten.

### 5.1.2 CO-Isotopomerengemische

Das TPD-Experiment an der mit einem Isotopomerengemisch belegten Oberfläche diente im Wesentlichen dem Zweck, zu belegen, dass das Mischungsverhältnis der oberflächenadsorbierten Gasmoleküle dem Mischungsverhältnis in der Gasphase entspricht. Dieses Mischungsverhältnis für die Spektroskopieexperimente wurde anhand der Messwerte des Ionisationsmanometers eingestellt und konstant gehalten, um zu vermeiden, dass das heiße Filament des Massenspektrometers thermisch aktiviertes CO produziert und damit der  $\beta$ -CO-Zustand besetzt wird.

Wie anhand des Intensitätsintegrals der Massensignale in Abschnitt 4.3.2 bereits demonstriert wurde, beträgt der Unterschied der Signalintensitäten weniger als 20 %. Daher stellt das erhaltene Messergebnis im Rahmen der mit Leckventilen und Kaltkathodenionisationsmanometer erreichbaren Genauigkeit eine gute Annäherung an das Mischungsverhältnis von  $1/1$  dar und erlaubt eine Betrachtung der Schwingungsspektren unter Zugrundelegung dieses Isotopomenverhältnisses.

Es sollte jedoch auch in Betracht gezogen werden, dass der geringfügige Mengenunterschied der Desorptionsprodukte einen kinetischen Isotopen-

effekt des Adsorptionsprozesses abbildet. Am Beispiel der Adsorption von  $^{12}\text{CO}$  und  $^{13}\text{CO}$  auf NaCl wurden bereits leicht unterschiedliche Adsorptionsenthalpien der beiden Isotopomere ( $\Delta_a H(^{12}\text{CO}/\text{NaCl}) = 15 \text{ kJ/mol} \hat{=} 155 \text{ meV}$  und  $\Delta_a H(^{13}\text{CO}/\text{NaCl}) = 16 \text{ kJ/mol} \hat{=} 165 \text{ meV}$ ) beobachtet (Heidberg u. a., 1987a). Sollte ein ähnliches Verhältnis für die Adsorption der Isotopomere auf Silizium gelten, könnte dies auch einen geringfügigen Unterschied der Oberflächenbedeckung durch die Adsorbate bei einem Mischungsverhältnis in der Gasphase von 1/1 erklären. Bis heute existiert eine solche Untersuchung jedoch nicht.

Aufgrund der nichttrivialen Kinetik der Adsorption (Inselbildung; siehe auch Abschnitt 5.3) und der Unsicherheit der tatsächlichen Gaszusammensetzung ist eine Abschätzung des Unterschiedes der Adsorptionsenthalpie  $\Delta_a H$  nicht sinnvoll.

## 5.2 Spektroskopische Eigenschaften

### 5.2.1 Linienposition

Die Linienpositionen der  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Streckschwingung in den SFG-Spektren der isopotenreinen Adsorbate entsprechen den Ergebnissen von Bu u. Lin (1993) im Rahmen der experimentellen Unsicherheiten (Linienbreite unseres OPG:  $9 \text{ cm}^{-1}$ ; Auflösung der HREELS-Apparatur von Bu u. Lin (1993):  $10 \text{ meV} \hat{=} 80 \text{ cm}^{-1}$ . Daraus ergibt sich eine Gesamtunsicherheit von  $81 \text{ cm}^{-1}$ ). Vergleicht man die Linienposition der Streckschwingung von  $^{12}\text{CO}$  aus dem SFG-Spektrum mit derjenigen aus dem RAIRS-Spektrum, so stellt man eine Abweichung von weniger als  $2 \text{ cm}^{-1}$  fest. Die Linienpositionen in den Spektren stimmen daher gut überein.

In den RAIRS-Spektren von  $\text{CO}/\text{Si}(100)$  fällt auf, dass die Linienposition in Abhängigkeit von Bedeckung und Temperatur sich um nicht mehr als  $2 \text{ cm}^{-1}$  verschiebt. Verglichen mit anderen, vor allem metallischen, Oberflächen, wie beispielsweise  $\text{Pt}(111)$  und  $\text{Pt}(110)$  (Klünker u. a., 1996), wo mit zunehmender Bedeckung Verschiebungen der Linienposition bis zu rund  $30 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet wurden, ist dies sehr wenig. Das liegt daran, dass die CO-Adsorption auf Silizium ein Inselbildungsprozess ist (Yamashita u. a., 2003) und lediglich die innerhalb der Insel randständigen CO-Moleküle eine andere chemische Umgebung »sehen«. Daher ändert sich die chemische Umgebung der adsorbierten CO-Moleküle auf Silizium während des Adsorptionsprozesses nur wenig.

Besondere Beachtung verdient das Phänomen, dass die Linienposition während des Adsorptionsprozesses sich *nicht* monoton verschiebt (Abbildung 4.9 auf Seite 80): Initial erscheint die Linie zunächst bei  $2078,2 \text{ cm}^{-1}$ . Dann erfolgt ein recht plötzlicher Anstieg um  $2,5 \text{ cm}^{-1}$  auf einen Wert von  $2080,7 \text{ cm}^{-1}$ , der

mit zunehmender Bedeckung schließlich um  $1,2\text{ cm}^{-1}$  abfällt auf  $2079,5\text{ cm}^{-1}$ . Die Entwicklung der Lage der Adsorptionslinie von CO mit steigender Bedeckung zeigt auf verschiedenen Substraten unterschiedliche Tendenzen: Auf Cu(100) hat Ryberg (1982) während des Adsorptionsprozesses eine Blauverschiebung der Linie um  $9\text{ cm}^{-1}$  gemessen; auf Pt(111) beträgt die Blauverschiebung während der Adsorption immerhin rund  $35\text{ cm}^{-1}$  (Crossley u. King, 1980). Diese Tendenz zeigt sich für die meisten Metalle. Auf der Isolatoroberfläche NaCl(100) dagegen haben Heidberg u. a. (1985) eine Rotverschiebung der Linie während des Adsorptionsprozesses<sup>1</sup> um  $9\text{ cm}^{-1}$  gemessen.

Auf Pt(111) ist der Anstieg der Schwingungsfrequenz bedingt durch ein inselartiges Wachstum der CO-Lage. Die kollektive Schwingungsfrequenz der größer werdenden Cluster erhöht sich hierbei, bedingt durch die Interadsorbatdipolkopplung der CO-Moleküle (Crossley u. King, 1980). Verglichen mit der Schwingungsfrequenz des einzelnen (»singleton«) Adsorbatmoleküls ist die Kollektivschwingung blauverschoben. Die Rolle der Interadsorbatdipolkopplung ist dagegen auf NaCl deutlich schwächer ausgeprägt (Persson u. Ryberg, 1990). Für die hier beobachtete Rotverschiebung ist laut Heidberg u. a. (1987a) eine »statische« Wechselwirkung des CO-Dipolmoments mit dem Kristallgitter verantwortlich.

Die für CO/Si(100) beobachtete Tendenz der Linienverschiebung mit steigender Bedeckung (Abbildung 5.1(a)) lässt für größere Bedeckungen eine Ähnlichkeit zum System CO/NaCl erkennen, auch wenn der Effekt der Wechselwirkung des CO-Dipolmoments mit dem Festkörper geringer ausfällt, da Silizium kein Ionenkristall ist (Abfall nach dem anfänglichen Anstieg lediglich  $1,2\text{ cm}^{-1}$ ). Den anfänglichen Anstieg der Linienposition am Ende der Induktionsperiode interpretiere ich als zunächst vereinzelt aufrecht adsorbierte oder an eine Defektstelle angelagerte CO-Moleküle (siehe dazu auch Abschnitt 5.3), aus denen sich schnell kleine Inseln entwickeln mit der Folge der Bildung einer Kollektivschwingung, verbunden mit einer Blauverschiebung der Absorptionslinie.

Bedenkt man die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenbedeckung bei kleinem CO-Hintergrundgasdruck, geben auch die in Abschnitt 4.4.1 abgebildeten Messungen diesen Zusammenhang wieder. Die Verschiebung der Absorptionslinie bei höherem Hintergrundgasdruck und damit stärkerer Probenbedeckung fällt bei hoher Proben temperatur geringer aus. Daher schließe ich daraus, dass

---

<sup>1</sup> Bei einer Proben temperatur von 78 K. Bei tieferen Temperaturen wird auf NaCl eine von Heidberg u. a. (1985) als »metastabile Inseln« bezeichnete Precursor-Phase gebildet, aus der sich bei Temperaturen um 78 K die stabil adsorbierte Phase bildet. Bei 78 K erfolgt direkt die Bildung der stabil adsorbierten Phase.

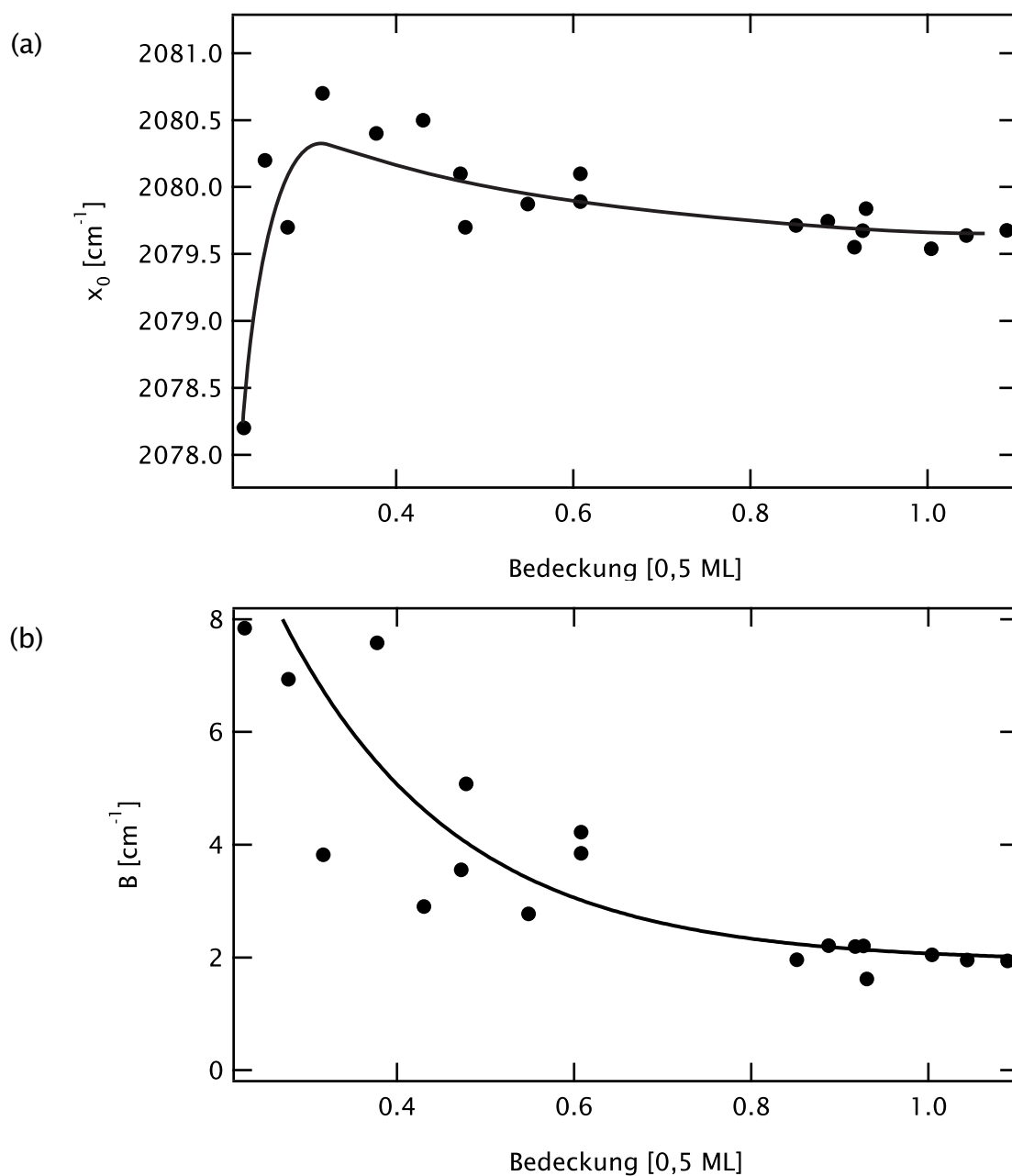


Abbildung 5.1: Zusammenhang zwischen Linienbreite ( $B$ ) bzw. -position ( $x_0$ ) und relativer Oberflächenbedeckung (normiert auf die Sättigungsbedeckung von 0,5 ML). Die Oberflächenbedeckung wurde aus dem Integral der Absorptionslinie abgeleitet unter der Annahme eines direkten linearen Zusammenhangs zwischen Integral und Bedeckung. Die Linien dienen der optischen Verdeutlichung des Zusammenhangs. (a) Linienposition. (b) Linienbreite.

Tabelle 5.1: Linienbreite der  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Streckschwingung auf verschiedenen Substraten, jeweils bei Sättigungsbedeckung und tiefer Temperatur ( $T < 150\text{ K}$ ). Zum Vergleich ist außerdem die Linienbreite des Systems  $\text{H}/\text{Si}(111)$  aufgeführt.

System	Schwingung	Breite [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Referenz
$\text{CO}/\text{Pt}(111)$	$\text{C}\equiv\text{O}$	$> 4$	Schweizer u. a. (1989)
$\text{CO}/\text{Ru}(001)$	$\text{C}\equiv\text{O}$	4,3	Jakob (1996)
$\text{CO}/\text{NaCl}(100)$	$\text{C}\equiv\text{O}$	$< 0,4$	Noda u. a. (1990)
$\text{H}/\text{Si}(111)$	$\text{H}-\text{Si}$	$\approx 0,1$	Chabal u. a. (1991)

die hier präsentierte Temperaturabhängigkeit vorwiegend indirekt durch die Änderung der Oberflächenbedeckung zustandekommt.

### 5.2.2 Linienbreite

Die Breite der Linien in den SFG-Spektren wurde zu  $10\text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Sie ist damit geringfügig größer als die Linienbreite der Strahlung des OPGs von  $9\text{ cm}^{-1}$ . Aufgrund der hohen Intensität des SFG-Signals ist es jedoch unwahrscheinlich, dass es sich bei dieser Beobachtung um die wahre Linienbreite handelt. Es ist eher anzunehmen, dass sich die beobachtete Linienbreite aus der Linienbreite des OPGs durch Energieverbreiterung und Faltung mit der wahren Linienbreite ergibt. Diese Frage wurde anhand der RAIRS-Spektren in Abschnitt 4.4.1 geklärt; die ermittelte tatsächliche Linienbreite betrug  $2,4\text{ cm}^{-1}$ .

Diese Linienbreite der  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Streckschwingung auf  $\text{Si}(100)$  ist kleiner als die auf metallischen Oberflächen an CO auf terminalen Adsorptionsplätzen gemessene Linienbreite, jedoch größer als diejenige von CO auf NaCl, einem isolierenden Substrat (Tabelle 5.1). Auf metallischen Substraten wird die Linienbreite größtenteils durch die kleine Schwingungslebensdauer der Größenordnung  $1\text{ ps}$  bestimmt; die intensive Interadsorbatdipolkopplung wirkt reduzierend auf die Linienbreite (Persson u. Hoffmann, 1988). Bei hoher Bedeckung kommt es durch die Interadsorbatdipolkopplung zur Bandbildung aus den einzelnen Schwingungszuständen (Bonn u. a., 2001a).

Die Linienbreiten der in Tabelle 5.1 aufgeführten nichtmetallischen Vergleichssysteme sind dagegen deutlich kleiner; die Schwingungslebensdauer erklärt die Linienbreite hier nicht. Hier spielt auch inhomogene Verbreiterung eine entscheidende Rolle; dies gilt vermutlich auch für das System  $\text{CO}/\text{Si}(100)$ , das zwar eine wesentlich breitere Linie besitzt als  $\text{H}/\text{Si}(111)$ , aber eine Schwingungslebensdauer derselben Größenordnung aufweist.



Bei der Betrachtung der Entwicklung der Linienbreite während des Adsorptionsprozesses wurde festgestellt, dass die Adsorptionslinie zunächst sehr breit erscheint und mit zunehmender Bedeckung schmaler wird (Abbildung 5.1(b)). Dieses Verhalten kann bei kleiner Bedeckung zunächst durch die relativ starke Inhomogenität der Umgebung der einzelnen Adsorbate erklärt werden (Streuung der Inselgröße, Anzahl und Art der Nachbarmoleküle etc.). Bei zunehmender Bedeckung wird die Adsorbatmonolage zunehmend geordneter, was letztlich zu der beobachteten Reduktion der Linienbreite führt (Persson u. Ryberg, 1990).

Das Verhalten der Linienbreite in Abbildung 4.8 auf Seite 78 (Temperaturabhängigkeit bei hohem CO-Hintergrundgasdruck) lässt sich in diesem Zusammenhang ebenfalls verstehen (siehe dazu auch Abschnitt 5.2.1). Auffällig ist jedoch, dass es bei der Messreihe in Abbildung 4.7 auf Seite 77 (Temperaturabhängigkeit bei kleinem CO-Hintergrundgasdruck) bei hoher Temperatur und damit kleiner Bedeckung wieder zu einer starken Verschmälerung der Linie kommt. Da, wie am Integral der Absorptionslinie abzulesen ist, die Oberfläche bei diesen Temperaturen noch recht stark bedeckt ist, scheidet die Vereinzelung von Molekülen mit der Konsequenz des Wegfalls inhomogener Verbreiterungseffekte als Erklärung aus. Denkbar ist ein durch verstärkte Diffusionsprozesse bei langsamem Austausch mit der Gasphase hervorgerufener Ordnungsprozess auf der Oberfläche, der die Inhomogenität der Adsorbatmonolage reduziert.

### 5.2.3 Interadsorbatdipolkopplung

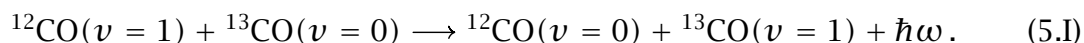
Einige Hinweise auf den Einfluss der Interadsorbatdipolkopplung im Oberflächen-Adsorbat-System CO/Si(100) liefert die Betrachtung des Spektrums aus dem Isotopenmischexperiment (Abbildung 4.12 auf Seite 84). Auffällige Kennzeichen dieses Spektrums sind:

- Die Linien beider Adsorbate sind asymmetrisch verbreitert in Richtung kleinerer Wellenzahlen.
- Die Linien sind rotverschoben; die (niederfrequenter) Linie des  $^{13}\text{CO}$  ist mit  $\Delta\tilde{\nu} = 12\text{ cm}^{-1}$  stärker verschoben als die des  $^{12}\text{CO}$  mit  $\Delta\tilde{\nu} = 4\text{ cm}^{-1}$ .
- Die Intensitäten beider Linien sind vergleichbar bei vergleichbarem Adsorbatbedeckungsgrad.

Ein ähnliches Erscheinungsbild bezüglich der »Schwanzbildung« haben Persson u. Ryberg (1981) als Ergebnis ihrer Simulationsrechnungen zur Wechselwirkung

der Isotopomere  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  und  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  auf Cu(100) erhalten. In simulierten Spektren dieser Autoren erschienen unter der Annahme der Abwesenheit von Interadsorbatdipolkopplung zwei sich nicht weiter beeinflussende einzelne Linien. Sobald nun eine endliche Interadsorbatdipolwechselwirkung angenommen wurde, waren eine Blauverschiebung der Linien (verglichen mit der Frequenz der einzelnen Oszillatoren) und langgezogene Flanken zu kleineren Wellenzahlen hin zu beobachten. Wenn auch noch eine finite Dämpfung (d. h. in diesem Fall Linienbreite) der Schwingung angenommen wurde, kam es zu einer noch weitgehenderen »Verschmierung« der Linien. Diese Rechnungen wurden in Experimenten bestätigt (Persson u. Ryberg, 1980; Ryberg, 1982; Persson u. Liebsch, 1981; Hollins u. Pritchard, 1979).

Das Kennzeichen der Flankenbildung weist das Spektrum von CO auf Si(100) bei Sättigungsbedeckung ebenfalls auf, was *für* einen signifikanten Einfluss der Interadsorbatdipolkopplung in diesem System spricht. Bei starker Kopplung erfolgt ein effizienter Austausch der Schwingungsenergie zwischen den Adsorbaten (beispielsweise Hollins u. Pritchard, 1979; Olsen u. Masel, 1988), was zur Depopulation des schwingungsangeregten Zustandes der höherfrequenten Mode durch die niederfrequente Mode führt mit der Folge erhöhter Lichtabsorption der höherfrequenten Mode, in unserem Beispiel ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  und  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  auf Si(100)) gemäß



Persson u. Ryberg haben dem in ihren Simulationen Rechnung getragen, indem sie von einem Isotopomerenverhältnis von  $c(^{12}\text{C}^{16}\text{O})/c(^{12}\text{C}^{18}\text{O}) = 0,1/0,9$  ausgingen, um Linien vergleichbarer Intensität zu erhalten. Das auf Si(100) gemessene Spektrum zeigt dieses Verhalten nicht - bei vergleichbarer Adsorbatkonzentration sind die Linien auch vergleichbar intensiv. Dieses Argument spricht *gegen* einen signifikanten Einfluss der Interadsorbatdipolkopplung. Dieses Verhalten der Linienintensitäten der adsorbierten Isotopomeren zueinander wurde so auch in SFG-Studien des Systems CO/Ni(111) beobachtet (Bandara u. a., 1998; Katano u. a., 1999) mit der Schlussfolgerung, dass Interadsorbatdipolkopplung dort *nicht* das Intensitätsverhältnis der Signale von unterschiedlichen Adsorbaten bzw. von Adsorbaten auf unterschiedlichen Adsorptionsplätzen dominiert. Zwar wurde von diesen Autoren eine Intensitätsverschiebung zwischen Stufen- und On-Top-Mode dieses Systems<sup>2</sup> beobachtet; als Ursache dafür haben sie jedoch eine Änderung des Raman-Tensors mit sich verändernder Oberflächenbedeckung identifiziert.

---

<sup>2</sup> Eine solche Konfiguration findet sich bei Oberflächenbedeckungen von rund einer halben Monolage.

Tabelle 5.2: Kleinstmögliche Abstände der CO-Adsorbatmoleküle auf verschiedenen Substraten bei Sättigungsbedeckung. Der für das System CO/Si(100) angegebene Abstand bezieht sich auf den Abstand zwischen zwei CO-Molekülen auf benachbarten Dimeren (siehe dazu Abbildung 5.2).

System	Abstand CO-CO (Å)	Referenz
CO/Cu(100)- <i>c</i> ( $2 \times 2$ )	3,61	Andersson u. Pendry (1980)
CO/NaCl(100)	3,98	Heidberg u. a. (1987b)
CO/Ni(111)	3,52	Masuda u. a. (2001)
CO/Si(100)	4,13	Abb. 5.2

In den simulierten Spektren von Persson u. Ryberg (1981) für Sättigungsbedeckung bei verschiedenen Isotopenmischungsverhältnissen fällt auf, dass bei Mischungsverhältnissen mit vergleichbaren Anteilen für beide Isotopomere eine Rotverschiebung stattfindet. Das leichtere Isotopomer wurde hier um ca.  $13 \text{ cm}^{-1}$  rotverschoben, das schwerere um rund  $29 \text{ cm}^{-1}$ . Unser Isotopomeregemisch auf Si(100) folgt ebenfalls dieser Tendenz, wobei diese größenordnungsmäßig halb so stark ausgeprägt ist. Dies ist ein Indiz *für* einen Einfluss der Interadsorbatdipolkopplung, wenn auch weniger ausgeprägt als in den Modellrechnungen von Persson u. Ryberg. Der kleinstmögliche Abstand zwischen zwei CO-Adsorbatmolekülen auf Si(100) beträgt ca. das 1,15-fache des Abstands auf Cu(100) (siehe Tabelle 5.2); der durchschnittliche Abstand ist auf ca. das  $1^{1/2}$ -fache des Abstands auf Cu(100) zu beziffern. Die genauen, strukturbedingt unterschiedlichen Abstände der CO-Moleküle gibt Abbildung 5.2 wieder. Bereits aufgrund der größeren Entfernung ist daher auf Si(100) mit einem kleineren Effekt der Interadsorbatdipolkopplung zu rechnen.

Es mag selbstverständlich die Frage gestellt werden, inwieweit Einflüsse des Substrats die schwingungsspektroskopischen Eigenschaften des CO beeinflussen und ob es erlaubt ist, die Ergebnisse von Modellrechnungen auf einer Metalloberfläche auf eine Halbleiteroberfläche zu übertragen und mit experimentellen Ergebnissen zu vergleichen. Eine Grundannahme des Modells von Persson u. Ryberg ist aber, dass die Moleküle miteinander *ausschließlich* durch ihre Dipolmomente wechselwirken. Substrateffekte fanden bei diesen Rechnungen also automatisch keine Berücksichtigung. Daher erscheint ein Vergleich dieser Ergebnisse durchaus statthaft.

Beim Vergleich des an CO/Si(100) gemessenen Schwingungsspektrums mit an CO/NaCl(100) und CO/Ni(111) gemessenen Spektren (Heidberg u. a., 1987b;

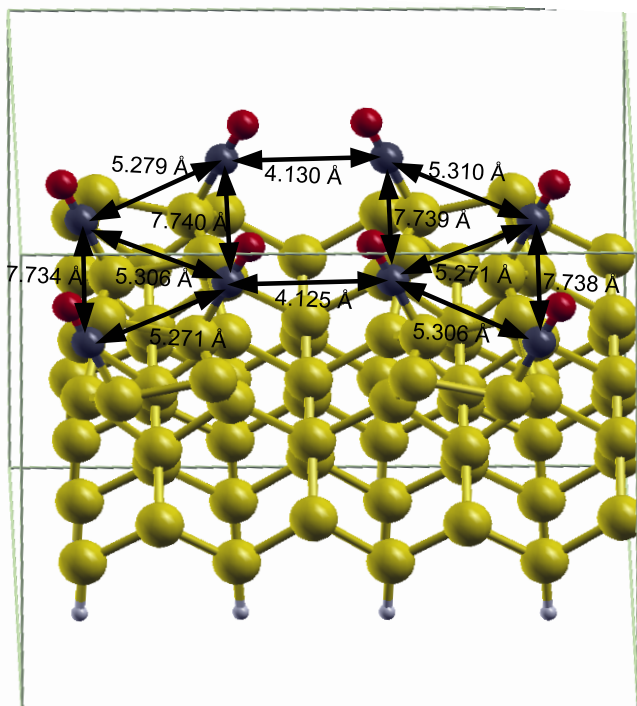


Abbildung 5.2: Relaxierte Oberflächenstruktur von CO auf Si(100) bei Sättigungsbedeckung, gerechnet mittels zeitunabhängiger Dichtefunktionaltheorie. Die Abstände der Kohlenstoffatome der CO-Moleküle sind jeweils angegeben. (Modellrechnung und Grafik: M. Gruner und G. Rollmann, AG P. Entel, Duisburg)

Bandara u. a., 1998; Katano u. a., 1999) fällt auf, dass diese beiden Systeme die ausgeprägte Schwanzbildung des Systems CO/Si(100) *nicht* aufweisen. Die Linienbreite erscheint hier durch die Isotopenmischung nicht erkennbar beeinflusst. Bei vollständig bedeckter Oberfläche erscheint die Linie des Isotopomers  $^{12}\text{CO}$  im  $\approx 1/1$ -Gemisch gegenüber der Linie des reinen Isotopomers um lediglich  $1,5 \text{ cm}^{-1}$  rotverschoben, die von  $^{13}\text{CO}$  im Gemisch gegenüber dem reinen Isotopomer um  $2,3 \text{ cm}^{-1}$ . Dieses Muster entspricht wiederum dem Verhalten der beiden anderen beiden diskutierten Systeme, allerdings in noch geringerer Ausprägung.

Interessante Gemeinsamkeiten ergeben sich zu dem Metall-Adsorbat-System CO/Ni(111), von dem man intuitiv ein ähnliches Verhalten erwarten würde wie von CO auf Kupfer: In einem CO-Isotopomerengemisch ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  und  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ ) auf Ni(111) werden, bei einem ungefähren Mischungsverhältnis der Isotopomere von  $1/1$ , in einem SFG-Schwingungsspektrum vergleichbare Intensitäten für bei-

de Linien beobachtet (Bandara u. a., 1998). Beide Linien erscheinen hier mit einer Breite von  $18\text{ cm}^{-1}$ , die jedoch auch für die reinen Isotopomere beobachtet wurden. Eine »Schwanzbildung« ist hier nicht festzustellen. Die Linie des leichteren Isotopomers erfährt eine Rotverschiebung von  $\approx 5,5\text{ cm}^{-1}$ , während eine Verschiebung der Linie des schwereren Isotopomers beim Isotopomerenverhältnis von  $1/1$  noch nicht sichtbar ist ( $< 2\text{ cm}^{-1}$ ).

Insgesamt betrachtet, weist das Verhalten von CO auf Si(100) deutlichere Gemeinsamkeiten zu der Modellrechnung für Cu(100) auf als zu den Experimenten auf NaCl(100) und Ni(111). Interessant ist dabei, dass das Modell für CO/Cu(100) als einzige Wechselwirkung der Adsorbate untereinander die Interadsorbatdipolkopplung berücksichtigt und als weiteren Parameter lediglich die Dämpfung benutzt. Die direkte Wechselwirkung der Dipole der Adsorbatmoleküle wiederum hängt von der Distanz der Moleküle ab. Tabelle 5.2 und Abbildung 5.2 führen die Abstände der CO-Moleküle auf den verschiedenen Substraten auf. Es ist auffällig, dass die Abstände der CO-Moleküle auf Kupfer, Nickel und Kochsalz vergleichbar sind; auf Silizium sind die CO-Moleküle im Schnitt deutlich weiter voneinander entfernt, was eigentlich einen eher weniger deutlichen Kopplungseffekt erwarten lässt. Der fehlende Intensitätstransfer (s. o.) bestätigt diese Folgerung durchaus; andererseits demonstriert die ausgeprägte Schwanzbildung den Einfluss der Interadsorbatdipolkopplung. Nach dieser Betrachtung wäre für CO/NaCl(100) allerdings ein vergleichbarer Effekt wie für CO/Cu(100) zu erwarten. Das Experiment zeigt, dass das nicht der Fall ist (Heidberg u. a., 1987b); hier ist weder Intensitätsverschiebung noch Schwanzbildung zu sehen. Da aufgrund der relativ großen Entfernung der CO-Adsorbatmoleküle auf Silizium zueinander eine direkte Wechselwirkung der Dipole zueinander weniger dominant ausfällt als auf den anderen genannten Substraten, spielt hier offensichtlich ein substratvermittelter Kopplungsmechanismus eine entscheidende Rolle.

Aus dieser vergleichenden Betrachtung schließe ich, dass in dem System CO/Si(100) der Einfluss der Interadsorbatdipolkopplung auf die Energieübertragung deutlich kleiner ausfällt als im System CO/Cu(100). Dies steht in Einklang mit einer Betrachtung der Interadsorbatdipolkopplung von CO auf Metallen von Mahan u. Lucas (1978). In ihren Beobachtungen berücksichtigten diese Autoren zwei Effekte, die sich für CO auf Metalloberflächen *zufällig* aufheben: Die Kopplung eines Adsorbats mit den Bilddipolen benachbarter Adsorbate und die Schirmung der Adsorbatschicht durch ihre eigenen dielektrischen Eigenschaften. Erstgenannter Effekt verstärkt die Wechselwirkung, während letzterer sie schwächt, jeweils um ca. 40%. Da mangels freier Ladungsträger in Silizium die Bildung von Bilddipolen nicht stattfindet, wird auf diesem Substrat demnach der

schwächende Effekt dominieren. Es muss im System CO/Si(100) jedoch ein anderer Kopplungsmechanismus aktiv sein, der zu der beobachteten Veränderung der Linienform führt.

Es sollte beim Vergleich dieser Systeme nicht vergessen werden, dass Daten aus linearen (RAIRS: Heidberg u. a., 1987b; Persson u. Ryberg, 1981) und nichtlinearen (SFG: Bandara u. a., 2002) Rechnungen und Experimenten miteinander verglichen werden. Backus u. Bonn (2005) haben am Beispiel des Systems CO/Pt(533) Ergebnisse aus RAIRS- und SFG-Experimenten verglichen. Die Resonanzfrequenzen beider Spezies erschienen bei beiden Spektroskopiemethoden nahezu gleich. Darüber hinaus haben Backus u. Bonn festgestellt, dass die Dipol-Dipol-Kopplung der Adsorbate sich bei der nichtlinearen SFG-Spektroskopie anders auswirkt als bei der linearen RAIRS-Spektroskopie. Die Abhängigkeit der Intensität des SFG-Signals vom Bedeckungsgrad der Oberfläche wird bestimmt durch die Dipol-Dipol-Kopplung der Adsorbatmoleküle; wird diese als nicht existent angenommen, erhält man eine monoton steigende Abhängigkeit. Im Falle von CO/Pt(533),<sup>3</sup> wo Interadsorbatdipolkopplung zwischen CO-Molekülen auf unterschiedlichen Adsorptionsplätzen stattfindet,<sup>4</sup> führt dies zu einem Einbruch der SFG-Intensität bei einer mittleren Bedeckung.

### 5.3 Adsorptionskinetik von CO auf Si(100)

Betrachtet man in Abbildung 4.9 auf Seite 80 die Oberflächenbedeckung, repräsentiert durch das üblicherweise dazu proportionale Integral der Absorptionslinie  $\int (T - T_0) d\tilde{\nu}$  (siehe Gleichung 4.2 auf Seite 75), so sind folgende Punkte bemerkenswert:

- Die Induktionszeit von 240 s vor dem erstmaligen Erscheinen der Linie im Spektrum.
- Der nahezu lineare Anstieg der Bedeckung.
- Der plötzliche Übergang vom linearen Anstieg zur Sättigung (Konstanz des Integrals).

Damit bietet sich die Beschreibung der IR-spektroskopischen Messung durch eine einfache Langmuir-Kinetik *nicht* an. Da während der ausgedehnten Indukti-

---

<sup>3</sup> Diese Oberfläche weist eine gestufte Struktur auf. Es existieren hier Adsorptionsplätze auf Terrassen und Stufen, die unterschiedliche Schwingungsfrequenzen aufweisen.

<sup>4</sup> Diese Situation ist vergleichbar mit der Kopplung verschiedener Isotopomere oder auch unterschiedlicher Adsorbate (Persson u. Ryberg, 1981).

onsperiode bereits eine Wechselwirkung von CO aus der Gasphase mit der Oberfläche stattfindet, liegt der Schluss nahe, dass Adsorption in Form einer mit *p*-polarisiertem IR-Licht nicht nachweisbaren Spezies (einem *Vorläufer*-Zustand) stattfindet (Kolasinski, persönliche Mitteilung). Dies steht auch im Einklang mit der Beobachtung einer *instantanen* Adsorption (d. h. ohne eine Induktionsperiode) in TPD-Experimenten, die sich mittels einer langmuirschen (bzw. noch etwas überzeugender mittels einer modifizierten kisljukschen) Adsorptionskinetik durchaus überzeugend beschreiben ließ (Young u. a., 1995). Bei TPD-Experimenten findet der Messprozess prinzipbedingt einige Zeit nach der Exposition der Probe statt (was dem vermuteten Vorläufer Zeit geben würde, sich zum chemisorbierten Molekül zu wandeln). Anders als bei der IR-Spektroskopie wären Vorläufer und chemisorbiertes Molekül (sofern sie nicht bei unterschiedlichen Temperaturen desorbieren und sich der Vorläufer vor der thermischen Desorption nicht zum chemisorbierten Zustand wandelt) bei der Thermodesorption nicht mehr unterscheidbar.

Bei dem Vorläufer-Zustand kann es sich beispielsweise um *liegend* auf der Oberfläche adsorbierte CO-Moleküle handeln, deren Dipolmoment senkrecht zum *E*-Feldvektor des einfallenden IR-Lichts ausgerichtet ist und damit mit diesem nicht wechselwirken kann. Eine solche Spezies würde nicht im Spektrum erscheinen. Unter bestimmten Umständen (Diffusion an eine vorhandene Insel, einen *Typ C*-Defekt oder auch spontane Umwandlung) kann die adsorbierte Vorläufer-Spezies dann zum chemisorbierten Molekül werden, das spektroskopisch nachweisbar ist.

Energetisch betrachtet ist ein Vorläufer-Zustand schwächer gebunden als das chemisorbierte CO-Molekül. Zwischen beiden Zuständen ist eine Aktivierungsbarriere vorhanden, da ansonsten der Vorläufer spontan zum chemisorbierten Molekül würde. Dieser Sachverhalt ist graphisch dargestellt in Abbildung 5.3. Wie man hier auch sieht, ist das Vorläufer-Molekül weiter von der Oberfläche entfernt als das gebundene Molekül. In bestimmten Oberfläche-Adsorbat-Systemen ist es daher möglich, dass sich ein solches Molekül auch *über* einem chemisorbierten Molekül befinden kann mit der Folge, dass ein Adsorptionsplatz u. U. mit zwei Molekülen belegt sein kann (jedoch nur mit *einem* fest gebundenen).

Ein Beispiel für die Adsorption in einen metastabilen Vorläufer-Zustand auf Si(100) stellt zum Beispiel Sauerstoff dar (Sturm u. a., 2007). Auf sauberem Si(100) kann nach diesen Autoren das O<sub>2</sub>-Molekül entweder sofort auf einem Dimer-Brückenplatz dissoziativ unter Oxidbildung oder in einen andersartigen, langlebigen molekularen Vorläufer-Zustand adsorbieren. Es ist daher plausibel anzunehmen, dass auch andere reaktive zweiatomige Moleküle (wie auch CO)

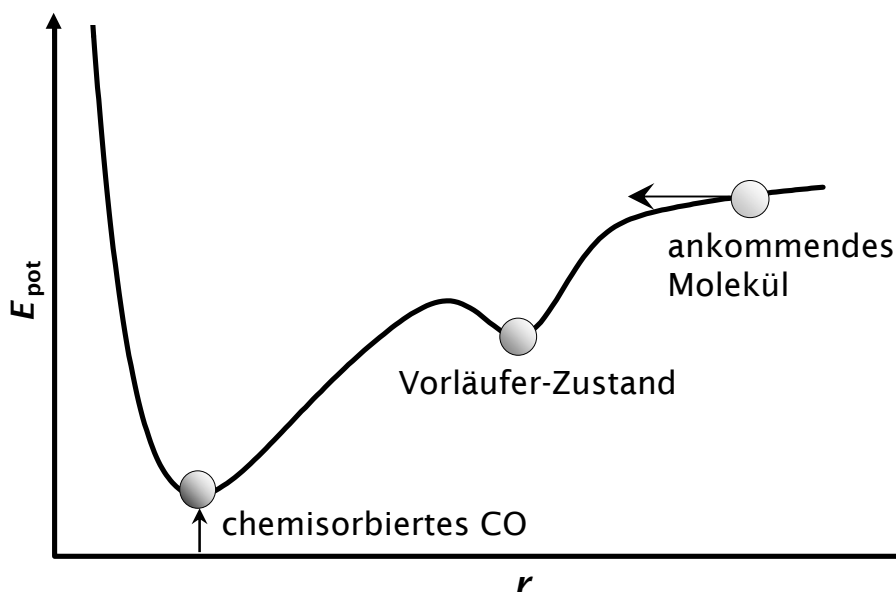


Abbildung 5.3: Schematisches Potentialdiagramm der Chemisorption mit vorheriger Adsorption in einen schwächer gebundenen Vorläuferzustand.

auf Si(100) zunächst Vorläufer-Zustände besetzen können, um letztlich in energetisch günstigere Zustände zu adsorbieren.

Yamashita u. a. (2003) beobachteten bei Ihren STM-Untersuchungen neben CO-Inseln fraktaler Morphologie um *Typ C*-Defekte herum tatsächlich einige »helle Punkte« (Abbildung 2.13 auf Seite 34). Sie wiesen diese spekulativerweise einer möglichen Vorläufer-Spezies zu. Sie beobachteten außerdem einen gewissen Anstieg der »effektiven Haftwahrscheinlichkeit« mit zunehmender Bedeckung. Sie erklärten ihre Beobachtung qualitativ damit, dass die Vorläufermoleküle eine von Null verschiedene Desorptionswahrscheinlichkeit aufweisen könnten. Bei höherer Bedeckung oder hoher Defektdichte können dann nämlich die Vorläufer schneller an Inseln oder Defekte anbinden und die effektive Desorptionswahrscheinlichkeit sinkt damit (Yamashita u. a., 2003).

Weiterhin ist bekannt, dass diffundierende Adsorbate mit ausgeprägten Wechselwirkungen untereinander bevorzugt selbstorganisierte Strukturen bilden, wie beispielsweise die beobachteten Inseln. Dieses Phänomen tritt für so unterschiedliche Systeme auf wie Metallatome auf Silizium und organische Moleküle auf Siliziumdioxid (Schreiber, 2000) auf. Es liegt nahe anzunehmen, dass auch im Falle von CO auf Si(100) ein selbstorganisierender Mechanismus aktiv ist.

Bautista u. a. (2003) simulierten das Wachstum einer selbstorganisierten Alkylsiloxan-Monoschicht aus einer organischen Lösung auf einer Siliziumdioxidoberfläche erfolgreich mithilfe kinetischer Monte-Carlo-Simulationen (KMC-Si-



mulationen). Das von diesen Autoren beschriebene Modell berücksichtigt die Adsorption der (strukturlos angenommenen) Cluster aus der Lösung auf der Oberfläche, deren Diffusion, ihre Bindung an schon vorhandene Adsorbatmoleküle und spontane Nukleation mithilfe relativer Wahrscheinlichkeiten. Die Modellrechnungen liefern in guter Übereinstimmung mit Experimenten ein Wachstum in Form von Inseln von fraktaler Morphologie sowie Informationen hinsichtlich der Adsorptionskinetik. Die Teilprozesse des dabei ablaufenden Adsorptionsprozesses erscheinen ebenso geeignet, die Adsorption von CO nach der oben aufgestellten Modellvorstellung zu beschreiben, wobei einzelne CO-Moleküle die Rolle der Cluster einnehmen.

Das Programm von Bautista (2003) simuliert den Wachstumsprozess einer Alkylsiloxan-Monoschicht aus einer organischen Beschichtungslösung folgendermaßen:

- Es wird ein quadratischer Oberflächenbereich betrachtet, der in quadratische Zellen (»Adsorptionsplätze«) unterteilt ist.
- Als strukturlose Entitäten angenommene Cluster einheitlicher Größe adsorbieren aus der Beschichtungslösung auf der Festkörperoberfläche.
- Der adsorbierte Cluster ist zunächst mobil und kann mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auf der Oberfläche diffundieren.
- Mobile Cluster können auf der Oberfläche mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit chemisorbiert werden (*Nukleation*) und sind danach fest gebunden.
- An einem vorhandenen nukleierten Cluster können andere, noch mobile Cluster mit erhöhter Wahrscheinlichkeit fest gebunden werden.
- Um die Handhabbarkeit des Modells zu erhalten, wird die sog. *Quervernetzung* diffundierender Cluster vernachlässigt.<sup>5</sup>
- Es können stationäre, beim Simulationsstart bereits vorhandene, Kondensationskeime vorgegeben werden.
- Die Wahrscheinlichkeiten für Diffusion, Nukleation und Aggregation werden relativ zur Adsorptionswahrscheinlichkeit eines Clusters aus der Lösung angegeben.

---

<sup>5</sup> Eine äquivalente Wechselwirkung ist im System CO/Si(100), auf das das Modell übertragen werden soll, nicht anzunehmen. Daher stellt das keine Einschränkung für die Übertragung dar.

- Charakteristische Parameter für einen Simulationslauf sind:
  - Die Haftwahrscheinlichkeit.
  - Die Gesamtadsorbatmenge, der die Modelloberfläche ausgesetzt wird. Daraus ergibt sich die Anzahl der Schleifendurchläufe der Simulationsrechnung.
  - Die Relativwahrscheinlichkeiten für spontane Nukleation und Aggregation an vorhandene Inseln sowie Diffusion.
  - Die Anzahl der beim Simulationsstart bereits vorhandenen »reaktiven Zentren«.

Weitere Details der programmtechnischen Umsetzung des Modells (inklusive Programmcode) sind bei Bautista (2003) nachzulesen.

Da die Bindungslänge des Gasphasen-CO-Moleküls mit 1,13 Å deutlich kleiner als der Si-Dimerabstand der Si(100)-Oberfläche von 7,68 Å ist (siehe Tabelle 2.4 auf Seite 32 und Abschnitt 2.2.1.2 auf Seite 25), ist ein CO-Molekül aus geometrischen Überlegungen heraus nicht in der Lage, mehr als ein Si-Dimer zu belegen. Aufgrund repulsiver Wechselwirkungen zwischen CO-Molekülen ist eine höhere Packungsdichte von Vorläufer-Molekülen ebenso wenig anzunehmen. Plausibel erscheint dagegen die Annahme, aufgrund der Wechselwirkung des C≡O-Dipolmoments mit dem elektronischen System der Si-Dimere halte sich die Vorläufer-Spezies bevorzugt über den Dimeren auf. Daher bietet es sich an, im Rahmen des Modells von einer nichtzufälligen Verteilung der Vorläufer-Moleküle auszugehen und auch für diese nur Adsorption auf Si-Dimeren anzunehmen.

Für die Adsorption von CO auf der Si(100)-Oberfläche wird auf Basis dieser Überlegungen folgendes Modell vorgeschlagen:

- Das aus der Gasphase ankommende CO-Molekül soll zunächst auf *einem* freien Si-Dimer liegend adsorbiert werden. Diese Vorläufer-Spezies ist im *p*-polarisierten IR-Spektrum unsichtbar.
- Ein Si-Dimer kann maximal *ein* Vorläufer-Molekül aufnehmen.
- Die Vorläufer-Spezies diffundiert auf der Oberfläche. Sie kann dabei auch *über* ein fest gebundenes Adsorbat diffundieren. Die Tatsache, ob sich unter einem Vorläufer ein gebundenes Adsorbat befindet, hat auf sein Verhalten hinsichtlich Diffusion und Desorption keinen Einfluss.
- Die Vorläufer-Spezies kann mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit wieder desorbieren.

- Eine Begegnung diffundierender Vorläufer hat keine Auswirkungen.
- Belegt ein Vorläufer einen leeren Adsorptionsplatz neben einer *Typ C*-Defektstelle oder einer bereits vorhandenen CO-Insel, wird er mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auf diesem Platz gebunden und richtet sich dabei auf (aufgrund der Interadsorbatdipolkopplung an das vorhandene H/OH- oder CO-Adsorbat). Die entstandene Spezies ist spektroskopisch nachweisbar.
- Das Integral der CO-Absorptionslinie im IR-Spektrum ist direkt proportional zur Anzahl der adsorbierten Moleküle.
- Einmal fest gebundene CO-Moleküle behalten diesen Status.

Einige Einschränkungen wurden dabei getroffen, um das Modell in der technischen Umsetzung handhabbar zu halten (beispielsweise die Annahme, ein liegendes CO-Molekül solle immer *ein* Dimer belegen). Für die Umsetzung dieses Modells kann das von Bautista (2003) verfasste Programm zur Monte-Carlo-Simulation eines selbstorganisierten Wachstumsprozesses mit geringen Modifikationen verwendet werden.

Bei der Übertragung des Modells von Bautista u. a. (2003) für Alkylsiloxan-Monoschichten auf das System CO/Si(100) übernimmt ein Pixel der simulierten Oberfläche die Rolle eines Si-Dimers. Sollte die oben aufgestellte Annahme, ein CO-Molekül würde zunächst liegend auf einem Dimer adsorbiert, zutreffen, wäre es denkbar, dass der Diffusionskoeffizient von CO auf Si(100) damit abhängig von der Ausrichtung der Dimere und damit nicht mehr isotrop ist.<sup>6</sup> Das Resultat wären unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten parallel und senkrecht zur Bindungsachse der Dimere. Aufgrund der, verglichen mit dem chemisorbierten Molekül, großen Entfernung der Vorläufer zur Oberfläche »spüren« diese Moleküle nur sehr wenig oder gar nicht mehr die Korrugation der Oberfläche, was eine Anisotropie des Diffusionskoeffizienten unwahrscheinlich erscheinen lässt. Daher wird eine konstante Diffusionswahrscheinlichkeit in alle Richtungen angenommen; d. h. in diesem Falle: die Sprungwahrscheinlichkeit *auf das nächste Dimer* soll in alle Richtungen gleich sein. Die »reaktiven Zentren« repräsentieren die *Typ C*-Defekte auf der Si-Oberfläche. Da sie zwei benachbarte Si-Dimere umfassen, belegen sie in der Simulation zwei Bildpunkte. Zusätzlich wird das Programm um einen Desorptionsprozess mobiler Adsorbate dergestalt erweitert, dass jetzt für ein mobiles Adsorbat eine Relativwahrscheinlichkeit zur

---

<sup>6</sup> Eine derartige Anisotropie wurde beispielsweise bei der Homoepitaxie auf Si(100) beobachtet. Die Diffusionsgeschwindigkeit entlang der Dimer-Reihen ist hier mindestens um den Faktor  $\sim 1000$  größer als quer dazu (Mo u. Lagally, 1990).

Desorption von der Oberfläche angegeben werden kann. Da bisher keine spontane Bildung von CO-Inseln auf Si(100) ohne Vorhandensein von *Typ C*-Defekten beobachtet wurde (Yamashita u. a., 2003), wird die Wahrscheinlichkeit für die spontane Nukleation beweglicher Adsorbate auf null gesetzt. Außerdem wird im Modell implementiert, dass ein Vorläufer-Molekül räumlich *über* einem fest gebundenen Molekül adsorbiert sein kann.<sup>7</sup>

Für die Wahl der Haftwahrscheinlichkeit eines Moleküls wird zunächst die Zahl der mit der Oberfläche pro Zeiteinheit stoßenden CO-Moleküle beim verwendeten CO-Hintergrundgasdruck von  $p = 10^{-9}$  mbar betrachtet:

$$Z_{\text{Obfl}} = 2,87 \cdot 10^{15} \text{ 1/m}^2\text{s} \stackrel{\wedge}{=} 4,23 \cdot 10^{-4} \text{ 1/Atom}\cdot\text{s} \stackrel{\wedge}{=} 2,12 \cdot 10^{-4} \text{ 1/Si-Dimer}\cdot\text{s}.$$

Demnach sollten nach rund 1200 s Stöße entsprechend einer Monolage (Sättigungsbedeckung, bezogen auf die Anzahl der Adsorptionsplätze) stattgefunden haben. Tatsächlich wurde schon nach rund 800 s Sättigungsbedeckung beobachtet (Abbildung 4.9 auf Seite 80). Diese Diskrepanz von ca. 50 % resultiert vermutlich aus einem systematischen Fehler der Druckmessung infolge fehlender Kalibrierung des Bayard-Alpert-Drucksensors der Vakuumapparatur.<sup>8</sup> Zur Abschätzung einer konkreten Haftwahrscheinlichkeit kann die vorliegende Messung dadurch nicht mehr herangezogen werden. Für die Modellrechnungen wird für die Haftwahrscheinlichkeit auf einem freien Adsorptionsplatz ein aus den Ergebnissen von Yamashita u. a. (2003) abgeleiteter Wert von  $s = 0,5$  benutzt. Die von diesen Autoren beobachtete Haftwahrscheinlichkeit im Grenzfall kleiner Bedeckung  $s_0$  sollte nicht direkt verwendet werden, da hier bereits wieder die Einflüsse durch eventuelle Desorptionsprozesse enthalten sind, wie auch Yamashita u. a. zu bedenken geben.

Die Wahrscheinlichkeiten für das Stattfinden der möglichen Prozesse (Adsorption, Diffusion etc.) werden angegeben in Form von Relativwahrscheinlichkeiten zur Wahrscheinlichkeit für einen Adsorptionsprozess auf einem dafür freien

---

<sup>7</sup> Ohne diese Annahme kommt es im Bereich hoher Bedeckung zu einer Begrenzung der Adsorptionsrate, die sich in einer Abflachung der zeitlichen Bedeckungskurve der Oberfläche äußert und sich nicht mit dem experimentell beobachteten linearen Anstieg bis zur Sättigungsbedeckung in Einklang bringen lässt.

<sup>8</sup> Bayard-Alpert-Druckmessröhren werden werksseitig gegen Stickstoff kalibriert. Die relative Empfindlichkeit dieses Sensortyps für Kohlenstoffmonoxid, verglichen mit Stickstoff, beträgt  $s_{\text{CO}}/s_{\text{N}_2} = 1,05$  (Summers, 1969) und erklärt damit nicht den Unterschied. Die Empfindlichkeit einzelner Sensorexemplare kann jedoch deutlich variieren und hängt nicht zuletzt auch von den Betriebsbedingungen (beispielsweise Emissionsstrom) und der Geschichte des Sensors (Kontaminationseffekte) ab (Tilford, 1983). Letzteres kann leicht zu Fehlern bis zu einem Faktor 4 führen (Tilford, 1983, und dort genannte Referenzen).

Tabelle 5.3: Übersicht über die vom Simulationsprogramm gelieferten Bedeckungsparameter (jeweils bezogen auf die Anzahl der entsprechend belegten Adsorptionsplätze) und deren Kurzbezeichnungen.

Parameter	Kürzel
Leere Plätze	empty
Mobile Adsorbate	mobile
Mobile Adsorbate in Nachbarschaft zu chemisorbierten Adsorbaten	shell
Chemisorbierte Adsorbate	locked
Chemisorbierte Adsorbate mit darüber adsorbiertem Vorläufermolekül	locked_w_prec
Gesamtzahl der chemisorbierten Adsorbate	locked_total
Gesamtzahl der Adsorbate auf der Oberfläche	all

Adsorptionsplatz. Ausgehend von der jeweils höchsten dieser Wahrscheinlichkeiten errechnet das Programm die Anzahl der zu berechnenden einzelnen Simulationsschritte (»Frames«). Zur Beurteilung der Adsorptionskinetik zählt das Programm für jeden Simulationsschritt die Anzahl der jeweiligen Spezies (Vorläufer, chemisorbiert etc.) als Maß für die relative Bedeckung. Eine Übersicht über die vom Programm bereitgestellten Parameter gibt Tabelle 5.3.

Ausgehend von einem Satz Standardparameter (siehe dazu Tabelle 5.4), die in den Arbeiten von Bautista (2003) sinnvolle Ergebnisse liefern, wurden diese Relativwahrscheinlichkeiten über mehrere Größenordnungen in beide Richtungen variiert. Die Ergebnisse wurden hinsichtlich der Adsorptionskinetik und der Morphologie der gebildeten Inseln mit den Messergebnissen aus Abschnitt 4.4.2 auf Seite 79 und den STM-Aufnahmen von Yamashita u. a. (2003) verglichen.

Der Parametersatz, der die experimentell erhaltene Zeit-Bedeckungs-Kurve von den durchgeführten Rechnungen am besten wiedergibt, ist in Tabelle 5.5 aufgeführt. Für den Adsorptionsprozess wurde aufgrund der oben beschriebenen Abschätzung ein Hintergrundgasdruck von  $10^{-8}$  mbar angenommen und daraus eine Stoßzahl mit der Wand von

$$Z_{\text{Oberfläche}} = 4,23 \cdot 10^{-3} \text{ 1/Atom} \cdot \text{s} = 8,46 \cdot 10^{-3} \text{ 1/Si-Dimer} \cdot \text{s}$$

errechnet. Mithilfe dieses Wertes wurden aus den relativen Wahrscheinlichkeiten kinetische Parameter abgeschätzt, die dort ebenfalls aufgeführt sind.

Da die experimentelle Druckmessung, wie oben erläutert, gewisse Unstimmigkeiten aufwies und somit nicht zuverlässig zur Bestimmung einer Gasexposition

Tabelle 5.4: Übersicht über die vom Simulationsprogramm benötigten Wahrscheinlichkeiten relativ zur Adsorptionswahrscheinlichkeit für die einzelnen Prozesse und deren Kurzbezeichnungen. Ferner ist hier ein Satz Standardparameter aufgeführt aus den Arbeiten von Bautista (2003).

Parameter	Kürzel	Typischer Wert
Dimension des Simulationsfeldes	$ndim$	200
Haftwahrscheinlichkeit	$s_0$	0,5
Diffusionswahrscheinlichkeit	$rp_{diff}$	10000
Desorptionswahrscheinlichkeit	$rp_{desorb}$	0
Spontane Nukleationswahrscheinlichkeit	$rp_{nuks}$	0,01
Nukleationswahrscheinlichkeit an Inseln	$rp_{nukm}$	1000
Anzahl der »reaktiven Zentren« (Defekte)	$n_{reactc}$	0

Tabelle 5.5: Parametersatz von relativen Wahrscheinlichkeiten, die zur bestmöglichen Abbildung der zeitabhängigen Oberflächenbedeckung der Modellrechnung auf das Adsorptionsexperiment führte. Die ebenfalls angegebenen kinetischen Parameter wurden aus der Stoßzahl  $Z_{\text{Oberfläche}} = 4,23 \cdot 10^{-3} \text{ 1/Atom} \cdot \text{s} = 8,46 \cdot 10^{-3} \text{ 1/Si-Dimer} \cdot \text{s}$  abgeleitet, die sich aus der Annahme eines CO-Partialdrucks von  $10^{-8} \text{ mbar}$  ergibt.

Parameter	Kürzel	Wert	Ratenkonst. [1/Si-Dimer·s]
Dimension des Simulationsfeldes	$ndim$	200	
Haftwahrscheinlichkeit	$s_0$	0,5	
Diffusionswahrscheinlichkeit	$rp_{diff}$	10000	$8,46 \cdot 10^2$
Desorptionswahrscheinlichkeit	$rp_{desorb}$	1	$8,46 \cdot 10^{-3}$
Spontane Nukleationswahrscheinlichkeit	$rp_{nuks}$	0	0
Nukleationswahrscheinlichkeit an Inseln	$rp_{nukm}$	1000	8,46
Anzahl der »reaktiven Zentren« (Defekte)	$n_{reactc}$	20	

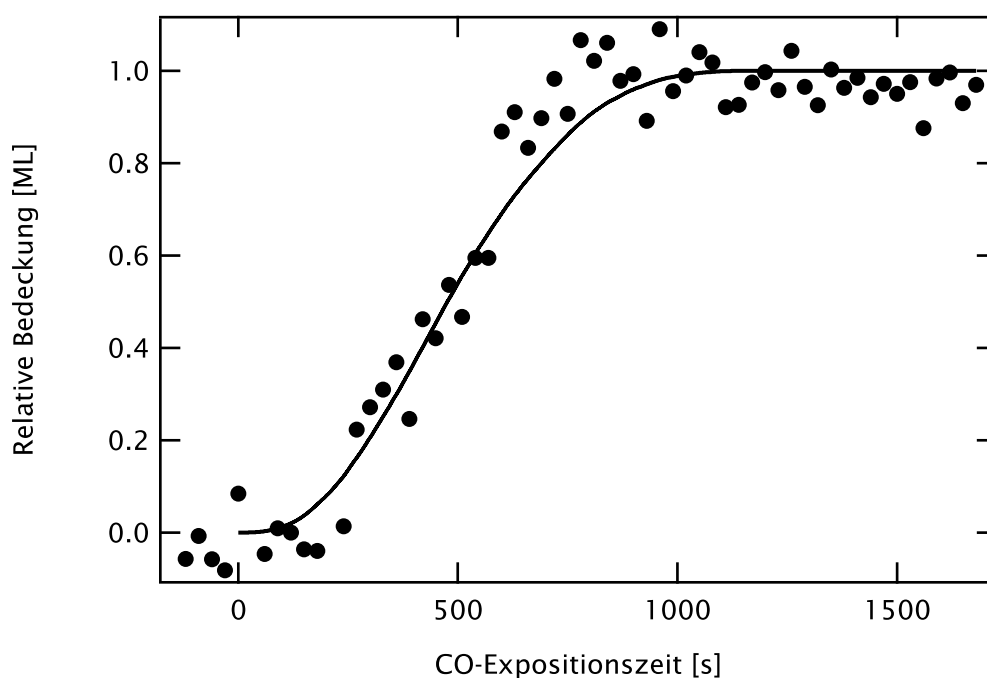


Abbildung 5.4: Vergleich der relativen Bedeckung mit chemisorbiertem CO von Experiment und Simulation, jeweils bezogen auf die Anzahl der verfügbaren Adsorptionsplätze (d. h. Si-Dimere).

herangezogen werden konnte, wurde zur bestmöglichen Anpassung eines Simulationslaufs auf ein Experiment die Zeitskala der Simulation derart skaliert, dass sich in einer visuellen Beurteilung eine möglichst gute Anpassung ergibt. In Abbildung 5.4 ist die relative Bedeckung der Oberfläche aus der Simulation zusammen mit der aus den Experimenten erhaltenen relativen Bedeckung (Integral der Absorptionslinie) aufgetragen. Die im Experiment beobachtete Induktionsperiode wird von der Simulation sehr gut wiedergegeben, ebenso wie der folgende, quasi lineare Anstieg. Vor dem Erreichen der Sättigungsbedeckung flacht die simulierte Kurve etwas ab (Das Wachstum wird durch die Diffusionsgeschwindigkeit limitiert), was die experimentelle Kurve so nicht zeigt. Im Rahmen der experimentellen Unsicherheiten und der relativen Einfachheit des Modells darf die Übereinstimmung der beiden Kurven als gut bezeichnet werden.

Abbildung 5.5 zeigt die relative Bedeckung mit den einzelnen auf der Oberfläche befindlichen Spezies. Die Gesamtzahl der chemisorbierten Moleküle steigt, wie bereits diskutiert, nach einer Induktionsperiode auf ihren festen Endwert. Da parallel zur Bildung der chemisorbierten Spezies noch weitere Adsorption in den Vorläuferzustand stattfindet, steigt die Anzahl der chemisorbierten Moleküle mit darüber adsorbiertem Vorläufer monoton und kontinuierlich an, während

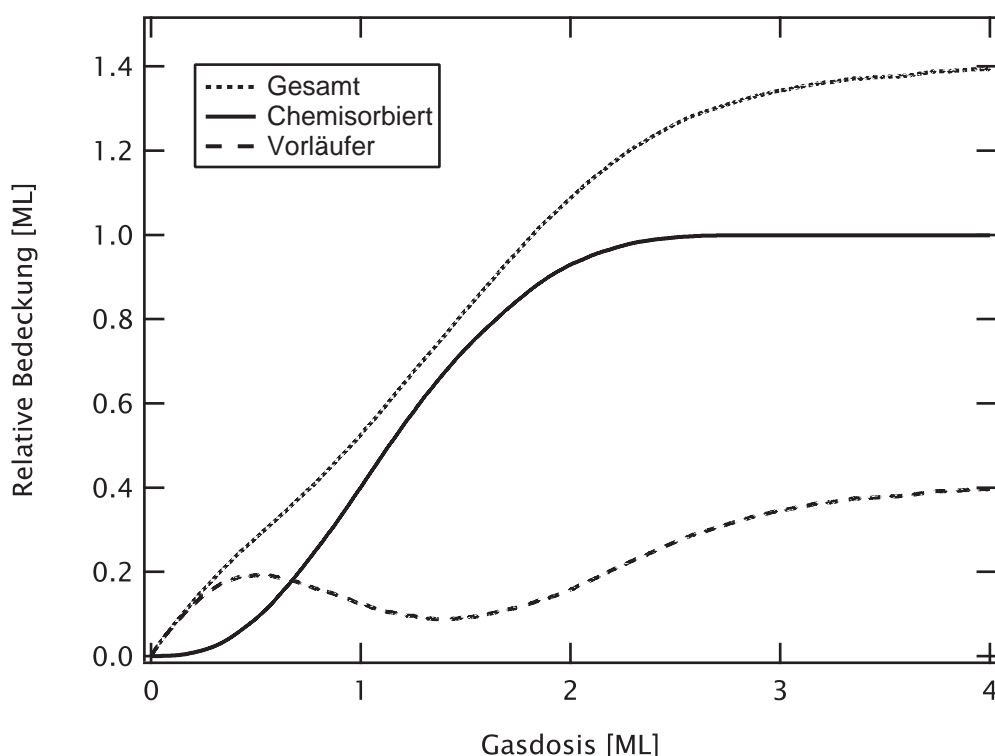


Abbildung 5.5: Anzahl der adsorbierten Moleküle bezogen auf die Anzahl der Adsorptionsplätze, in Abhängigkeit von der CO-Exposition (hier angegeben als Monolagenäquivalente).

die Anzahl der chemisorbierten Moleküle ohne zusätzliches Vorläufermolekül nach Erreichen eines Maximums wieder etwas abnimmt. Diese Unterscheidung ist jedoch in der Praxis ohne Bedeutung, da die Vorläuferspezies als im Spektrum nicht sichtbar postuliert wurde. Außerdem würde sie zwangsläufig mit der Zeit wieder desorbieren und somit in der Realität bei TPD-Experimenten keine Rolle spielen. Zu Beginn der Simulation bei zunächst noch unbedeckter Oberfläche steigt die Zahl der Vorläufermoleküle zunächst an, um dann wieder abzufallen. Die Anzahl der ausschließlich mit Vorläufermolekülen belegten Adsorptionsplätze bleibt danach klein, während die Gesamtzahl der Vorläufermoleküle wieder ansteigt, da auch zunehmend Vorläufermoleküle über chemisorbierten Molekülen adsorbiert werden. Die Anzahl der Vorläufermoleküle in Nachbarschaft zu Inseln bleibt während der gesamten Simulationsrechnung klein. Die Gesamtzahl der adsorbierten Moleküle kann durchaus die Sättigungsbedeckung überschreiten aufgrund der Doppelbelegung von Adsorptionsplätzen mit chemisorbierten und Vorläufer-Molekülen.



Als generelle Tendenz ist bei vielen Parameterkombinationen zu beobachten, dass bei fortgeschrittenem Wachstum der Monolage die Adsorption durch die Diffusion limitiert wird. Dies äußert sich in einem Abflachen der Wachstumskurve der chemisorbierten Spezies, wie sie auch in weniger deutlichem Ausmaß in der hier gezeigten Wachstumskurve auftritt. Diese Phase verschwindet fast vollständig, wenn viele Nukleationszentren vorgegeben werden ( $n_{\text{reactc}} = 100$  oder 400). Da bei diesen Simulationsläufen die Induktionsperiode zu kurz ausfällt, stellen sie dennoch eine schlechtere Beschreibung der experimentellen Messkurve dar. Da die Unterschiede insgesamt nicht sehr deutlich ausfallen, sei hier angemerkt, dass auch weitere Simulationsläufe eine akzeptable Beschreibung der experimentellen Daten liefern können. Die genaue Wahl der kinetischen Parameter ist offensichtlich weniger entscheidend für die generelle Übereinstimmung mit dem Experiment als vielmehr die Gestaltung des Modells unter Einbeziehung der verschiedenen Teilschritte des Wachstumsprozesses.

Genauso wichtig wie die Übereinstimmung der Adsorptionskinetik für eine erfolgreiche Beschreibung mittels des KMC-Modells ist eine Übereinstimmung der Inselmorphologie während des Wachstumsprozesses. Das Inselwachstum von CO auf Si(100) weist - zumindest im Stadium kleiner Bedeckung - ein fraktales Muster auf (Yamashita u. a., 2003). Das gibt auch die Simulation gut wieder, wie der Vergleich in Abbildung 5.6 zeigt. Dieses inselartige Wachstum ist für sehr viele Kombinationen von kinetischen Modellparametern zu beobachten. In späteren Wachstumsstadien wandeln sich die anfangs fraktalen Inseln häufig zu kompakten Inseln, die später zur geschlossenen Monolage zusammenwachsen (Abbildung 5.7). Da hierfür keine STM-Aufnahmen vorliegen, lässt sich die Übereinstimmung der Inselmorphologie zwischen Experiment und Simulation in diesem Bedeckungsbereich derzeit nicht beurteilen.

Insgesamt betrachtet gibt das vorgeschlagene Modell die experimentellen Daten überzeugend wieder.

## 5.4 Schwingungslebensdauer und Energietransferdynamik

In Abschnitt 4.5 wurde durch Infrarotlicht die interne Streckschwingung von CO auf Si(100) angeregt und deren Abklingen verfolgt. Die aus den Experimenten gewonnenen charakteristischen Abklingkonstanten  $T_1$  (Energielebensdauer) und  $T_2$  (Dephasierungszeit) einer Schwingung erlauben Rückschlüsse auf Aspekte der Dynamik des Energietransfers zwischen Adsorbatschwingungen und Energiereservoir des Substrats. Speziell die Energietransferprozesse zwischen diesen Reservoirs (siehe dazu auch Kapitel 1) sollen hier beleuchtet werden.

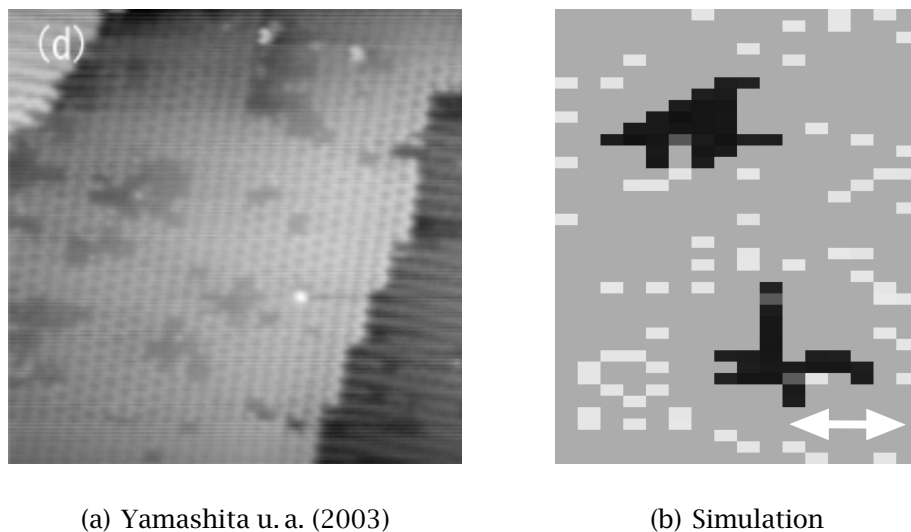


Abbildung 5.6: Vergleich einer STM-Aufnahme auf Si(100)- $c(4 \times 2)$  (Yamashita u. a., 2003, Abbildung 1 (d)) mit einem Ausschnitt der Inselbildung aus der Simulationsrechnung. (a) Ausschnitt einer STM-Aufnahme des Inselwachstums. Die vollständige Bildserie von Yamashita u. a. (2003) ist in Abbildung 2.13 auf Seite 34 abgebildet. Bildausschnitt: ca.  $22 \times 34$  Si-Atome. (b) zeigt einen Ausschnitt aus der KMC-Simulation bei niedriger Bedeckung. Das fraktale Inselwachstum ist deutlich sichtbar. Hellgraue Pixel: Unbesetzte Adsorptionsplätze; Weiße Pixel: Vorläufer-Spezies; Schwarze Pixel: Chemisorbierte Moleküle; Dunkelgraue Pixel (auf schwarzen Inseln): Vorläufer-Spezies über chemisorbiertem Molekül. Die Si-Dimere der Simulationsrechnung sind parallel zum Pfeil ausgerichtet. Bildausschnitt:  $32 \times 40$  Si-Atome.

#### 5.4.1 Zur Validität des Auswerteverfahrens der Schwingungslebensdauer

Die in Abschnitt 4.5 vorgestellte und durchweg benutzte Auswertemethode für die Schwingungslebensdauerermessungen mittels SFG-Spektroskopie an CO auf Si(100) ist gültig für ein Zweiniveausystem (Die Schwingungszustände  $\nu = 0$  und  $\nu = 1$  des CO-Moleküls; Abbildung 5.8(a)). Da nach dem derzeitigen Stand der Forschung lediglich diese beiden Niveaus an den hier diskutierten Prozessen beteiligt sind, sind die hier verwendeten Formeln als gültig anzusehen. Die folgende Diskussion soll vor allem dem Einwand begegnen, unsere Methode berücksichtige lediglich die Depopulation des Grundzustands und sei daher zur Beurteilung der Population des angeregten Zustands nur begrenzt geeignet.

Daher sei hier angenommen, am Abklingen der Schwingungsanregung des CO-Moleküls ist noch ein weiterer Zwischenzustand unbekannter Natur beteiligt (im Folgenden bezeichnet als  $\nu = x$ , Abbildung 5.8(b), beispielsweise eine

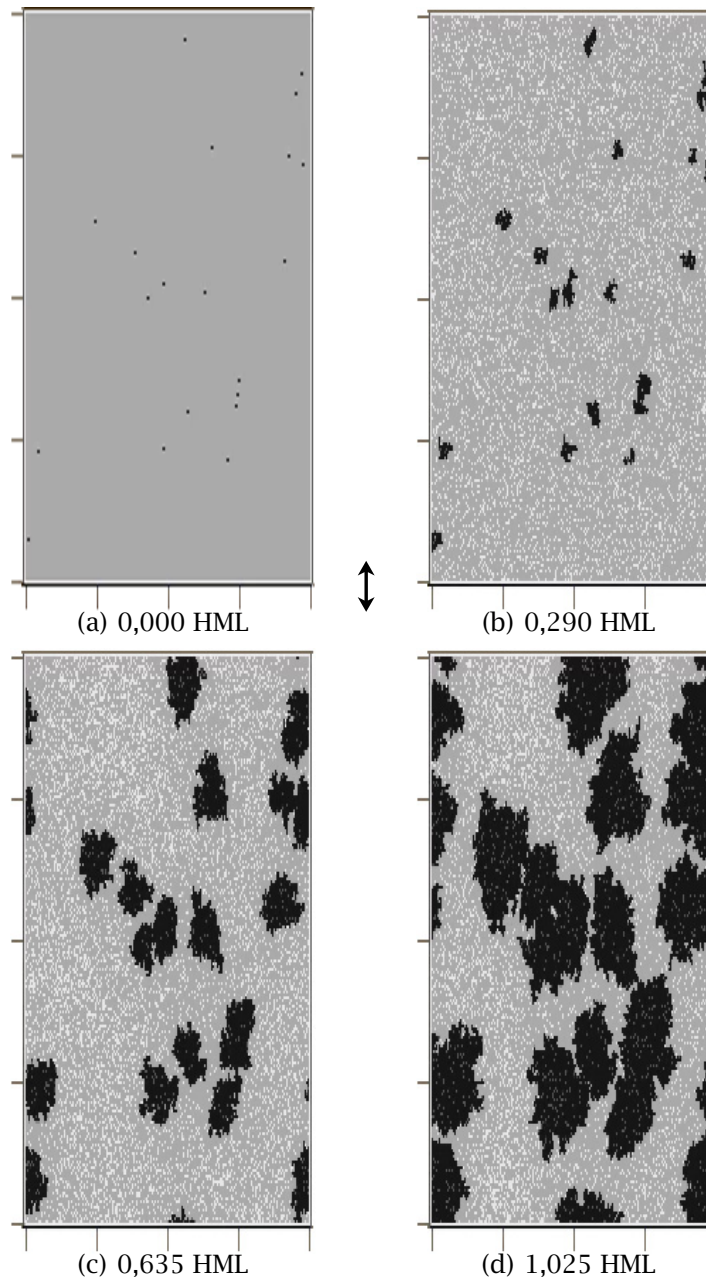


Abbildung 5.7: Verschiedene Bedeckungsstadien aus der Simulationsrechnung. Zu jedem Teilbild ist die Gasdosis in Monolagenäquivalenten relativ zur Anzahl der verfügbaren Adsorptionsplätze (d. h. der Dimere) angetragen. Hellgraue Pixel: Unbesetzte Adsorptionsplätze; Weiße Pixel: Vorläufer-Spezies; Schwarze Pixel: Chemisorbierte Moleküle; Dunkelgraue Pixel (auf schwarzen Inseln): Vorläufer-Spezies über chemisorbiertem Molekül. Die Si-Dimere sind parallel zum Pfeil ausgerichtet. Die Bilder repräsentieren Oberflächenausschnitte von  $200 \times 200$  Adsorptionsplätzen, entsprechend  $200 \times 400$  Atomen oder  $77 \times 154$  nm.

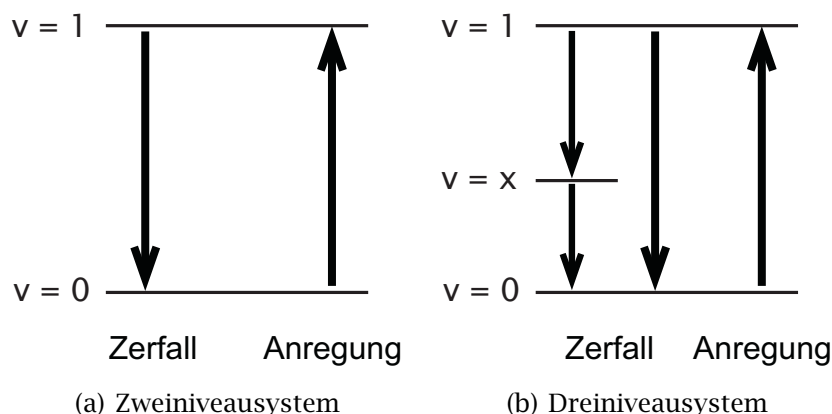
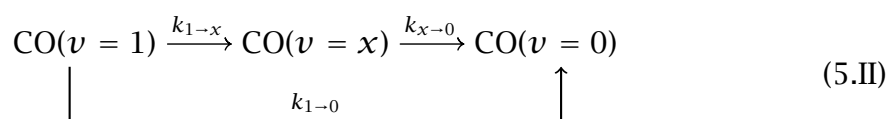


Abbildung 5.8: Darstellung des Abklingprozesses der Schwingungsanregung mit und ohne zusätzlichem Zwischenniveau. Zur Nomenklatur der Niveaus siehe Diskussions-text.

zur internen Streckschwingung nicht orthogonale externe Schwingung<sup>9)</sup>). Dieser Zwischenzustand soll energetisch unterhalb des Zustands mit  $\nu = 1$  liegen, und die interne Streckschwingung solle alternativ direkt in den Grundzustand oder in den Zwischenzustand relaxieren können:



Mit unserem Einfarben-SFG-Aufbau kann lediglich *eine* Schwingung gleichzeitig angeregt und die Populationsdifferenz der beteiligten Zustände abgefragt werden (nämlich die Populationsdifferenz zwischen  $\nu = 1$  und  $\nu = 0$ ); die SFG-Signalintensität ist proportional zum Quadrat der Populationsdifferenz der beiden beteiligten Niveaus (also  $I_{\text{SFG}} \sim (n_{\nu=0} - n_{\nu=1})^2$ ). Die Population des angeregten Zustands wird in dieser Arbeit vor allem anhand des Sättigungsparameters  $S(t)$  beurteilt (zur Definition dieses Parameters siehe Abschnitt 4.5.1).

Zur Beschreibung dieses Systems sei weiter angenommen, dass das Abklingen der Zustände mit  $\nu = 1$  und  $\nu = x$  durch Prozesse erster Ordnung beschrieben werden kann. Dabei ist  $n_{\nu=i} \in [0, 1]$  die (zeitabhängige) Besetzungszahl des

<sup>9</sup> Im System H/Si(100)-(2 × 1) stellt bei der Betrachtung der symmetrischen Streckschwingung der Wasserstoffatome auf einem Dimer beispielsweise die antisymmetrische Streck-schwingung eine solche Schwingung dar.

Zustands  $i$  und  $k_{i \rightarrow j}$  die Ratenkonstante des Übergangs  $i \rightarrow j$ :

$$\frac{dn_{v=1}(t)}{dt} = -k_{1 \rightarrow 0}n_{v=1}(t) - k_{1 \rightarrow x}n_{v=1}(t) \quad (5.1)$$

$$\frac{dn_{v=x}(t)}{dt} = k_{1 \rightarrow x}n_{v=1}(t) - k_{x \rightarrow 0}n_{v=x}(t) \quad (5.2)$$

$$\frac{dn_{v=0}(t)}{dt} = k_{1 \rightarrow 0}n_{v=1}(t) + k_{x \rightarrow 0}n_{v=x}(t) \quad (5.3)$$

Dieses Gleichungssystem ist folgendermaßen geschlossen lösbar:

$$n_{v=1}(t) = n_{v=1}(0) \exp(-(k_{1 \rightarrow 0} + k_{1 \rightarrow x})t) \quad (5.4)$$

$$n_{v=x}(t) = n_{v=1}(0) \frac{k_{1 \rightarrow x}}{k_{1 \rightarrow 0} + k_{1 \rightarrow x} - k_{x \rightarrow 0}} \cdot (\exp(-k_{x \rightarrow 0}t) - \exp(-(k_{1 \rightarrow 0} + k_{1 \rightarrow x})t)) \quad (5.5)$$

$$n_{v=0}(t) = 1 - n_{v=1}(t) - n_{v=x}(t) \quad (5.6)$$

Aus den Besetzungszahlen  $n_{v=1}$  und  $n_{v=0}$  kann mithilfe von Gleichung 4.4 auf Seite 85 der Sättigungsparameter  $S(t)$  simuliert werden.

Wird die Konstante  $k_{1 \rightarrow x} \ll k_{1 \rightarrow 0}$  oder  $k_{x \rightarrow 0} \gg k_{1 \rightarrow x}$  angenommen, erhält man als beobachtbaren Prozess einen exponentiellen Abfall. Für  $k_{1 \rightarrow x} = 0$  ergibt sich der einfach-exponentielle Abfall des Zweiniveausystems. Für verschiedene Sätze von Konstanten  $k$  und einer angenommenen Anfangsbesetzung von  $n_{v=1} = 0,13$ ;  $n_{v=x} = 0$ ;  $n_{v=0} = 0,87$  wurden Besetzungsverläufe simuliert und dabei insbesondere versucht, mit einem Konstantensatz, der die oben beschriebenen Einschränkungen *nicht* erfüllt, den experimentellen Datensatz aus Abschnitt 4.5.2 abzubilden. Dies soll dazu dienen, abzuschätzen, ob ein solcher Mechanismus die experimentellen Ergebnisse empirisch beschreiben kann.

Eine relativ gute Anpassung des simulierten Sättigungsparameters  $S(t)$  an den experimentellen Verlauf ergab sich für den Parametersatz

$$\begin{aligned} k_{1 \rightarrow 0} &= 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ ps}^{-1} \\ k_{1 \rightarrow x} &= 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ ps}^{-1} \\ k_{x \rightarrow 0} &= 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ ps}^{-1}. \end{aligned}$$

Die relativen Besetzungszahlen (normiert auf  $\sum_i n_i = 1$  für ein Dreiniveausystem) sind in Abbildung 5.9 zusammen mit der simulierten Größe  $S(t)$  und den experimentellen Ergebnissen aus Abschnitt 4.5.2 abgebildet. Man erkennt, dass das simulierte Sättigungssignal, verglichen mit dem experimentellen Ergebnis, anfangs etwas zu schnell abfällt und später langsamer abnimmt; ein Kennzeichen eines biexponentiellen Abfalls. Wird die Konstante  $k_{1 \rightarrow x}$  größer gewählt,

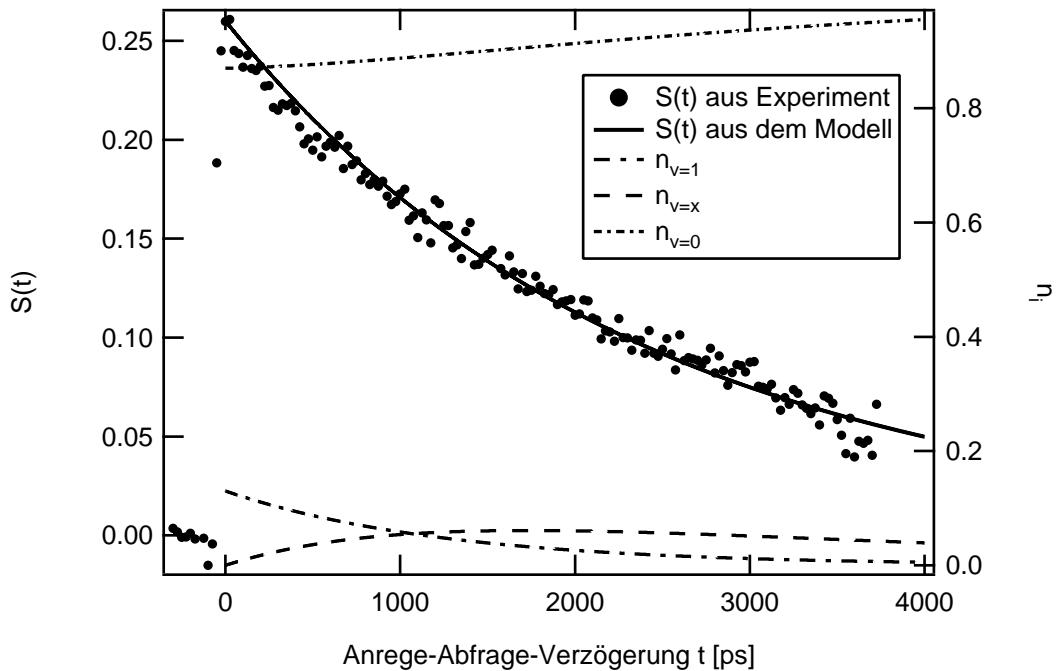


Abbildung 5.9: Ergebnisse der Simulationsrechnung zum Abklingen der Schwingung mit einem angenommenen Zwischenzustand, angepasst an das Experiment aus Abschnitt 4.5.2.

beschleunigt sich der anfängliche exponentielle Abfall und der Unterschied wird deutlicher. Im Falle einer rauscharmen Messung (wie des gezeigten Experiments) ist dieser Unterschied sichtbar. Bei starkem experimentellem Rauschen kann diese (im vorliegenden Beispiel recht feine) Unterscheidung »biexponentiell/mono-exponentiell« unter Umständen unmöglich werden.

Ein empirischer Ausschluss des Zwischenzustandes allein über den Weg der Parameteranpassung ist daher nicht möglich, zumal für  $k_{1 \rightarrow x} \rightarrow 0$  der biexponentielle Abfall in den monoexponentiellen Abfall übergeht und daher ein scharfer Unterschied des Kurvenverlaufs nicht gegeben ist. Es bleibt festzuhalten, dass für die gewählten Parameter unter den oben beschriebenen Einschränkungen die manuelle Parameteranpassung an die experimentellen Werte ein *schlechteres* Ergebnis liefert als die numerische Parameteranpassung eines einfach-exponentiellen Abfalls und damit letzterer als *wahrscheinlicher* angesehen werden sollte.

Darüber hinaus gibt es derzeit keine Untersuchungen, die auf die Existenz eines derartigen Zwischenzustandes hindeuten. Für die weiteren Auswertungen wird daher angenommen, dass es einen solchen Zwischenzustand *nicht gibt* und entsprechend verfahren.

### 5.4.2 Wechselwirkung mit dem elektronischen System

Ist eine Wechselwirkung von Adsorbatschwingungen mit dem elektronischen System des Substrats möglich, so erlaubt dies eine sehr effiziente Abgabe der Schwingungsenergie durch Erzeugung angeregter (»heißer«) Elektronen im Substrat. Dies ist, wie in Abschnitt 2.2.4 bereits ausgeführt, bei Metallen der Fall, während für Isolatoren die Bandlücke dafür erheblich zu groß ist. Auf Silizium wurde außerdem in früheren Arbeiten bereits der Einfluss photogenerierter heißer Ladungsträger auf die Schwingungslebensdauer als vernachlässigbar klein bestimmt (Guyot-Sionnest, 1993).

Der Einfluss der durch Dotierung erzeugten Ladungsträgerdichte im Siliziumsubstrat auf die Schwingungslebensdauer wurde im Rahmen dieser Arbeit experimentell ermittelt; die Ergebnisse finden sich in Abschnitt 4.5.2. Wie dort bereits erwähnt, können die ermittelten Lebensdauern im Rahmen des Verteilungsmusters der Messungen und der experimentellen Streuung als übereinstimmend betrachtet werden. Aus der großen Variation der Ladungsträgerdichte von sieben Zehnerpotenzen darf daher geschlossen werden, dass Elektron-Loch-Paarbildung als bedeutsamer Energiedissipationskanal ausgeschlossen werden kann. Dies stimmt auch mit den Ergebnissen für Wasserstoff auf Silizium von Guyot-Sionnest (1993) überein.

Erklären lässt sich das anhand der Bandstruktur des Siliziumsubstrats. Die Energie eines Quants der  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Streckschwingung ist mit 258 meV erheblich kleiner als die (eigentlich relevante) direkte Bandlücke von Silizium mit 3,4 eV und auch kleiner als die 1,17 eV große indirekte Bandlücke.<sup>10</sup> Die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren über die Bandlücke hinweg ist daher nicht möglich. Da das Dotierungsniveau ebenfalls keinen erkennbaren Effekt zeigt, sind durch Dopanten erzeugte Seitenbänder für die Lebensdauer nicht von signifikanter Bedeutung.

Das durch die freien Si-Bindungen gebildete Band von Oberflächenzuständen  $D_{\text{down}}$  (siehe dazu Abbildung 5.10) liegt mehr als 0,5 eV über dem Valenzband und dem besetzten Oberflächenzustandsband  $D_{\text{up}}$ . Dieses Band  $D_{\text{down}}$  steht damit ebenfalls nicht zur Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren aus  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Schwingungsquanten zur Verfügung. Da Weinelt u. a. (2004) die Bandstruktur einer unbedeckten Oberfläche berechnet haben, ist bei einer Bewertung aufgrund dieser Oberfläche eine gewisse Vorsicht geboten, da eine Sättigungsbedeckung mit einem Adsorbat die Oberflächenbandstruktur durchaus signifikant verändern kann.

Wenn Energieaustausch durch Phononen und andere Schwingungsmoden au-

---

<sup>10</sup> Bandlücke des Festkörpers

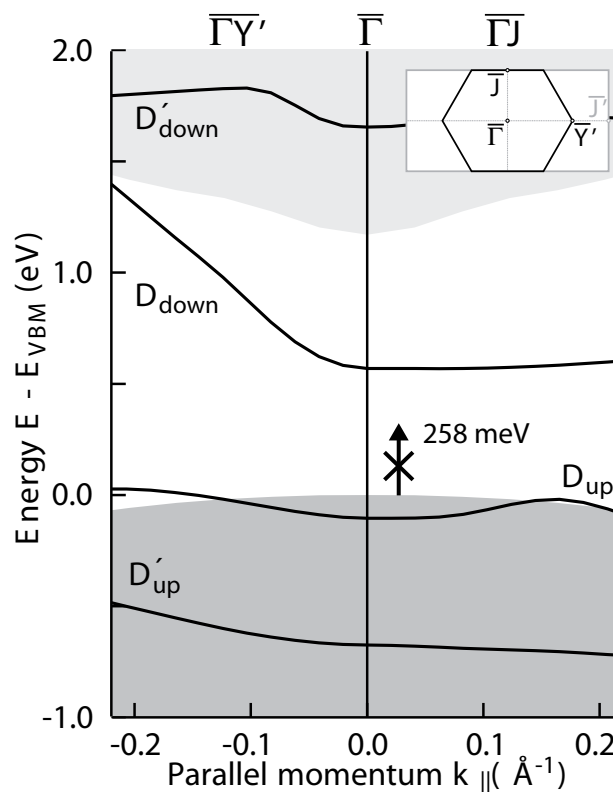


Abbildung 5.10: Oberflächenbandstruktur von Si(100)-c(4 × 2). Eingezeichnet ist außerdem die Energie des Quants der C≡O-Streckschwingung von 258 meV. (Abbildung aus Weinelt u. a., 2004, modifiziert)

ßer Acht gelassen wird, wäre unter diesen Voraussetzung erst einmal zu erwarten, dass die Schwingungslebensdauer auf Silizium derjenigen von CO auf einem isolierenden Substrat wie beispielsweise NaCl entsprechen sollte. Hier beträgt sie einige Millisekunden, und Elektron-Loch-Paarerzeugung spielt hier ebenfalls keine Rolle. Der Unterschied in der Größenordnung der Lebensdauer von sechs Zehnerpotenzen ist daher ein deutlicher Hinweis darauf, dass auf nichtmetallischen Substraten andere Prozesse als die bisher diskutierten die Schwingungslebensdauer bestimmen.

### 5.4.3 Wechselwirkung mit dem phononischen System

Schwingungslebensdauern auf Halbleitersubstraten wurden bisher lediglich für das Adsorbat H auf verschiedenen Si-Oberflächen bestimmt. Vergleicht man die Lebensdauer der Adsorbate H und CO auf Silizium (Guyot-Sionnest u. a., 1990b, 1995), so fallen die folgenden Gemeinsamkeiten ins Auge:



- Die Schwingungslebensdauern liegen durchweg im Bereich von Nanosekunden.
- Die Frequenz der Streckschwingung (adsorbatintern oder -extern) liegt bei rund  $2100\text{ cm}^{-1}$ .
- Eine Energieabgabe durch Erzeugung heißer Ladungsträger im Substrat ist nicht möglich.

Für Si(100)- und Si(111)-Oberflächen wurden bereits in Abschnitt 2.2.4.3 Abklingmechanismen diskutiert, in denen ein H-Si-Streckschwingungsquant eine Kombination von insgesamt vier Phononen und Biegeschwingsquanten mit Energieinhalten von rund  $500\text{ cm}^{-1}$  anregt. Aufgrund der Ähnlichkeit der Energie der Schwingungsquanten und -lebensdauern von CO auf Si(100) und H auf Si liegt es nahe anzunehmen, dass die Abklingmechanismen verwandt sind.

Hinsichtlich der Ankopplung der Streckschwingung ans Substrat existiert der bedeutende Unterschied, dass es sich bei der H-Si-Schwingung um eine Adsorbat-Substrat-Schwingung handelt und damit eine direkte Ankopplung ans Substrat gegeben ist. Da das Adsorbatatom H sehr viel leichter ist als das Substratatom Si (reduzierte Masse  $\mu(\text{Si-H}) = 0,97$ ), wird allerdings die Schwingungsbewegung fast ausschließlich vom H-Atom ausgeführt. Die interne Streckschwingung des CO-Moleküls ist hingegen durch die relativ weiche C-Si-Bindung vom Substrat effektiver entkoppelt. Hier ist allerdings aufgrund der viel ähnlicheren Massen von CO und Si (reduzierte Masse  $\mu(\text{Si-CO}) = 28$ ) das Si-Atom deutlich stärker an der Bewegung beteiligt, sodass allein aus den unterschiedlichen Massenverhältnissen nicht auf Unterschiede in der Ankopplung der Schwingung ans Substrat geschlossen werden kann.

Besonders auffällig ist die Tatsache, dass die Energie eines Quants der  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Streckschwingung von  $2081\text{ cm}^{-1}$  recht exakt der Energie von vier Quanten des longitudinalen optischen (LO) Phonons von Silizium zu je  $520\text{ cm}^{-1}$  entspricht. Ist diese Resonanz für das Abklingen der internen Streckschwingung von  $\text{C}\equiv\text{O}$  entscheidend und die Bandbreite des Phonons hinreichend klein, so ist zu erwarten, dass sich die Schwingungslebensdauer erhöht, wenn die Schwingungsfrequenz der  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Streckschwingung geändert wird, beispielsweise durch Isotopenaustausch. Wie die Experimente an  $^{13}\text{CO}$  jedoch gezeigt haben, weist dieses Isotopomer im Rahmen der Messgenauigkeit dieselbe Schwingungslebensdauer wie das Isotopomer  $^{12}\text{CO}$  auf. Die Resonanz von vier Quanten des LO-Phonons mit der internen Streckschwingung von CO hat demnach keine entscheidende Bedeutung für die Dissipation der Schwingungsenergie ins Substrat.

Des Weiteren wäre bei einem Abklingprozess der internen Streckschwingung ohne Beteiligung externer Schwingungsmoden die Frage zu stellen, wie eine Ankopplung der Schwingung ans Substrat stattfinden kann. Hier käme nur die Wechselwirkung des  $C\equiv O$ -Dipolmoments mit einem Bilddipol im Substrat infrage, dessen Bildung im Substrat allerdings freie Ladungsträger erfordern würde. Diese sind im Halbleiter nur in sehr geringem Maße vorhanden. Einflüsse der Ladungsträgerdichte sind, wie bereits gezeigt und diskutiert, in unseren Experimenten zudem nicht nachweisbar und daher die Bildung von Bilddipolen und die Ausbildung von Dipol-Bilddipol-Kopplungen ebenfalls nicht von entscheidender Bedeutung für die Energiedissipation der Streckschwingung ins Substrat.

Motiviert durch die von mir beschriebenen Experimente, hat sich die Arbeitsgruppe Kratzer der Fragestellung nach der Kopplung von Adsorbatschwingungen und Phononen angenommen. Sie hat kürzlich mittels Dichtefunktionalrechnungen die Kopplung der internen Streckschwingungsmode des CO-Moleküls an Substrat-Adsorbat-Schwingungsmoden untersucht (Sakong u. Kratzer, 2007) und dabei festgestellt, dass durchaus eine starke Kopplung zwischen der internen Streckschwingung des CO-Moleküls und der externen Streckschwingung des Adsorbats (»Verschiebeschwingung«, »shift mode«<sup>11</sup>) sowie zwischen externer Streck- und Biegeschwingung stattfindet. Interne Streck- und Biegeschwingung koppeln miteinander in moderater Stärke.

Damit ist eine Kopplung dieser eigentlich zueinander normalen Moden belegt. Mithilfe dieser Kopplungen haben Sakong u. Kratzer (2007) Schwingungslebensdauern der internen Streckschwingung im Bereich von mehreren Nanosekunden ermittelt, was mit den experimentellen Ergebnissen gut übereinstimmt. Als effizienter Abklingkanal erscheint dabei das Abklingen eines internen Streckschwingungsquants von CO in eine Kombination von Quanten von Verschiebeschwingung und Biegeschwingung sowie eines niederfrequenten Phonons. Tabelle 5.6 zeigt eine Zusammenstellung der Modenkombinationen, die aufgrund ihrer charakteristischen Abklingkonstanten die beobachtete Abklingzeit gut erklären. Das Abklingen eines Quants der internen Streckschwingung in vier Quanten der externen Streckschwingung (erste Zeile in Tabelle 5.6) passt dabei augenscheinlich, sowohl von der guten Übereinstimmung der Schwingungsenergien der beteiligten Moden her (lediglich eine Energiemenge von 1 meV müsste über ein Phonon abgeführt werden) als auch von der zeitlichen Größenordnung der Abklingkonstanten, besonders gut zu den Messergebnissen. Da aber auch größere Schwingungslebensdauern beobachtet wurden, kann dies noch nicht als al-

---

<sup>11</sup> Verschiebung des kompletten CO-Moleküls gegenüber der Substratoberfläche

Tabelle 5.6: Kombinationen von Schwingungsmoden, in die ein Quant der C≡O-Streckschwingung zerfallen kann: Es entstehen  $n_2$  Quanten der Verschiebeschwingung und  $n_3$  Quanten der Biegeschwingung sowie ein Phonon der Energie  $\hbar\Omega$ . Aufgeführt ist außerdem die errechnete inverse Abklingkonstante  $1/k$  des jeweiligen Prozesses bei einer Temperatur von  $T = 100$  K. Die drei letztgenannten Prozesse ergeben zusammen eine Lebensdauer von rund 12 ns. Daten von Sakong u. Kratzer (2007).

$n_2$	$n_3$	$\hbar\Omega[\text{meV}]$	$1/k[\text{ns}]$
4	0	1	2,24
2	2	14	26,4
3	0	64	32,9
2	1	70	71,8

leinige Erklärung der experimentellen Ergebnisse dienen. Eine genauere Bestimmung der verantwortlichen Prozesse wäre über deren Temperaturabhängigkeit möglich, die experimentell bisher nicht untersucht werden konnte.

Eine bemerkenswerte Eigenschaft der experimentell beobachteten Schwingungslebensdauer ist deren große Streuung von Messung zu Messung. Dies deutet darauf hin, dass auf die Geschwindigkeit des Energieabtransports, außer dem oben beschriebenen Multiphononenmechanismus, auch der Zustand der Probe nach dem jeweiligen Präparationsprozess einen entscheidenden Einfluss hat. Dazu zählen beispielsweise Einflüsse wie Oberflächendefekte (siehe dazu Abschnitt 5.4.4) und Insel- und Domänengrößen. Nimmt man an, dass Imperfektionen der Oberflächenstruktur (Defekte) grundsätzlich einen *verkürzenden* Einfluss auf die Schwingungslebensdauer haben und die beobachtete Ergebnisstreuung der Lebensdauerermessungen auf unterschiedliche Defektdichten der einzelnen Probenpräparationen zurückzuführen ist, so stellt die größte bei unseren Experimenten beobachtete Schwingungslebensdauer von

$$T_1 \geq 4680 \text{ ps}$$

die untere Grenze der Schwingungslebensdauer für eine defektfreie, homogene CO-Adsorbatmonolage dar.

Bei großer Oberflächenbedeckung und daraus resultierender großer Packungsdichte der Adsorbate wurde auf metallischen Substraten beobachtet, dass die Dipolmomente benachbarter Adsorbatmoleküle miteinander koppeln und dabei eine Art »Bandstruktur« mit Delokalisierung der Schwingungsanregung ausgebildet wird (Andersson u. Persson, 1980; Bonn u. a., 2001b). Da auch auf Si(100) ein gewisser Einfluss der Interadsorbatdipolkopplung zu beobachten ist (siehe Abschnitt 5.2.3), kann auch auf Si(100) mit Bandbildung gerechnet werden, zu-

mal hier aufgrund der Inselstruktur auch bei kleiner mittlerer Oberflächenbedeckung grundsätzlich immer lokal eine kompakte CO-Lage vorliegt. Dies führt dazu, dass Schwingungsanregungen delokalisiert werden und, um über den oben erwähnten Prozess unter Phononenemission relaxieren zu können, erst relokalisiert werden müssen. Eine große Ausdehnung von einzelnen Inseln oder Domänen der Adsorbatmonolage und entsprechend großflächiger Delokalisierung der Schwingungsenergie sollte sich dann in einer *vergleichsweise großen* Schwingungslebensdauer niederschlagen. Sollte beispielsweise die Größe der während der Präparation gebildeten Inseln bei der individuellen Präparation der Probe stark variieren, würde dies die Streuung der Schwingungslebensdauer erklären. Die Tatsache, dass das Histogramm der Schwingungslebensdauermessungen zwei Häufigkeitsmaxima aufweist, kann dann als Hinweis darauf gewertet werden, dass zwei bestimmte CO-Inselgrößen oder unterschiedlich kompakte Bedeckungsmuster bei der Probenpräparation bevorzugt ausgebildet werden. Überprüfbar wären solche Unterschiede in der ausgebildeten Adsorbatmonolagenstruktur beispielsweise durch rastertunnelmikroskopische in situ-Experimente.

Wenn die beiden oben diskutierten Annahmen zutreffen, so haben sowohl eine große Defektdichte der Oberfläche als auch eine geringe Größe der Einzelinseln einen lebensdauerverkürzenden Einfluss. Die »Schwingungslebensdauer eines einzelnen Adsorbatmoleküls« wäre dann bestimmbar auf einer nahezu defektfreien Oberfläche im Grenzfall kleiner Oberflächenbedeckung. Da wasser- verursachte Oberflächendefekte bei der CO-Adsorption auf Silizium eine entscheidende Rolle spielen, wäre in diesem Falle allerdings das Verhältnis von Defekt- zu Adsorbatmoleküldichte besonders groß und daher ein Rückschluss auf  $T_1$  eines einzelnen Adsorbatmoleküls schlecht möglich. Ein Experiment im Grenzfall kleiner Oberflächenbedeckung hätte außerdem mit der Schwierigkeit zu kämpfen, dass die Adsorbatdichte auf der Oberfläche schwierig konstant zu halten wäre.

Einen Hinweis auf die Schwingungslebensdauer eines »isolierten« CO-Moleküls könnten die Experimente mit CO-Isotopomerengemischen liefern. Es darf angenommen werden, dass die - chemisch identischen - Isotopomere Inseln mit statistischer Isotopomerenverteilung bilden und daher die CO-Moleküle einzelner Isotopomere ausreichend isoliert sind, um an der Bildung ausgedehnter, homogener »Adsorbat-Phononenbänder« gehindert zu sein, da die unterschiedlichen Isotopomere schwach unterschiedliche Schwingungsfrequenzen aufweisen. Die Schwingungsanregungen wären dann stärker isoliert als auf einer isotopomerenrein bedeckten Oberfläche und könnten leichter unter Multiphono-

nenanregung (s. o.) relaxieren. Die Experimente mit einem 1:1-Isotopomeregemisch liefern eine gegenüber den reinen Isotopomeren um ca. den Faktor zwei verkürzte Schwingungslebensdauer von ca. 1200 ps. Zur Beantwortung der Frage nach der Schwingungslebensdauer eines isolierten CO-Moleküls wären beispielsweise Experimente geeignet, bei denen ein in großer Verdünnung vorliegendes Isotopomer untersucht wird.

Generell würden sich zur experimentellen Untersuchung der Rolle von Phononen Experimente mit unterschiedlich warmen Proben anbieten. Da allerdings mit dem vorhandenen experimentellen Aufbau nur relativ kleine Temperaturvariationen möglich sind, bevor es zur Desorption von CO kommt, führten solche Experimente bisher zu keinen verwertbaren Ergebnissen.

### 5.4.4 Einfluss von Defekten

Wie bereits in Abschnitt 2.2.4.3 beschrieben, wird für das System H/Si(111) ein Schwingungsabklingmechanismus diskutiert, in dem Stufen zu einem beschleunigten Abklingen der Adsorbat-Substrat-Streckschwingung führen. Im Analogieschluss dazu ist auch denkbar, dass ein solcher Energieabfluss an Defektstellen auf Si(100) stattfindet, auf denen - auch andere - Adsorbate stärker gebunden sind als der übrige Monolayer. Zu diesen stärker gebundenen Adsorbaten gehören beispielsweise die zentralen, wasserinduzierten Defektstellen, um die herum CO auf Si(100) adsorbiert. Der Energietransport zu diesen Defektstellen geschieht durch die aufgrund der Interadsorbatdipolkopplung gebildeten »Phononenbänder« der CO-Adsorbatschicht.

Zusätzlich zum direkten Einfluss der Defektstellen als Energiesenke tragen insbesondere wasserinduzierte Defektstellen als Keimzellen zu einer erhöhten Anzahl von CO-Inseln bei. Bei gegebener Oberflächenbedeckung hat diese erhöhte Inselzahl dann wiederum eine kleinere Größe der Inseln zu Folge. Mit der These aus Abschnitt 5.4.3 folgt daraus eine kürzere Schwingungslebensdauer. Wenn man eine Variation der Anzahl der Defektstellen nach der jeweiligen Probenpräparation annimmt, erklärt dies die von uns beobachtete Streuung der Schwingungslebensdauer von Messung zu Messung. Zu einem ähnlichen Schluss kommen Guyot-Sionnest u. a. (1995), die bei ihren Experimenten am System Si(100)-(2 × 1):H eine mit zunehmendem Probenalter abnehmende Schwingungslebensdauer beobachtet haben.

Den Einfluss von Defekten zeigen zwei dedizierte Experimentreihen auf:

- Schwingungslebensdauerermessungen auf Proben, die erhöhten Dosen Wasser ausgesetzt wurden.

- und Schwingungslebensdauermessungen auf ionenbeschossenen (»gesputterten«) Proben.

Die Experimente auf den Proben mit zusätzlicher Wasserverunreinigung lassen aufgrund der kleinen Anzahl erfolgreicher Schwingungslebensdauermessungen noch keinen definitiven Schluss zu. Sie zeigen aber bereits deutlich, dass eine erhöhte Wassermenge durchaus zu einer Verkürzung der Schwingungslebensdauer führen kann. Beobachtet wurde hier eine minimale Lebensdauer von ca. 1050 ps.

Besser belegt ist dieser Effekt an den ionenbeschossenen Proben: Hier wurde eine mit zunehmender Ionendosis signifikant abnehmende Schwingungslebensdauer festgestellt. Bei einer Probe mit zerstörter langreichweitiger Ordnung (fehlendes LEED-Bild) wurde als kürzestmögliche Schwingungslebensdauer ca. 1100 ps gefunden. Die ionenbeschossenen Proben weisen vermutlich eine Struktur auf, die durch *kleine* CO-Inseln gekennzeichnet ist (bedingt durch die kleinen unzerstörten Terrassenflächen) und eine gegenüber der »unbehandelten« Probe *nicht* erhöhte Menge an wasserinduzierten Defekten. Daher ist, wenn die in Abschnitt 5.4.3 aufgestellte These zutrifft, die Schwingungslebensdauer von CO auf einer stark ionenbeschossenen Si(100)-Oberfläche relativ ähnlich der dort postulierten Lebensdauer des »einzelnen CO-Adsorbats«. Die hier beobachtete Lebensdauer ist darüber hinaus gegenüber der mit Isotopomengemischen belegten Oberfläche nur noch wenig weiter reduziert.

Dies zusammen lässt den Schluss zu, dass die Schwingungslebensdauer eines vereinzelt CO-Adsorbatmoleküls auf Si(100) vermutlich

$$T_1 \approx 1000 - 1100 \text{ ps}$$

beträgt.

### 5.4.5 Dephasierungszeit

Der »Free Induction Decay« einer Schwingung verrät Details über den Zeitraum, in dem die einzelnen, beispielsweise aufgrund ihrer geringfügig unterschiedlichen elektronischen Umgebungen etwas frequenzverschobenen Oszillatoren (schwingenden Moleküle) außer Phase geraten. Die Form des Abfalls enthält darüber hinaus Informationen über die Verteilung dieser Frequenzen.

Im einfachsten Fall liegt eine durch Inhomogenitäten verursachte Verteilung der Schwingungsfrequenzen in Form einer gaußschen Normalverteilung vor mit einer Lorentz-Linienform des einzelnen Oszillators. Dann tragen sowohl die irreversible Dephasierung der einzelnen Oszillatoren als auch die Dephasierung

durch die (gaußsche) Frequenzverteilung der Oszillatoren zum FID bei. Erste-  
re ist charakterisiert durch einen exponentiellen Abfall mit der charakteristi-  
schen Zeitkonstanten  $T_2$ , letztere durch einen exponentiellen Abfall der Form  
 $\exp(-2\pi^2\sigma^2t^2)$  mit der Standardabweichung  $\sigma$  der Oszillatorfrequenzen. Letzt-  
lich ergibt sich ein quasiexponentieller Abfall (Guyot-Sionnest, 1991).

Unter der Annahme, dass ein quasiexponentieller Abfall auch für das System  
CO/Si(100) eine akzeptable empirische Beschreibung darstellt, wird im Folgen-  
den versucht, den experimentell ermittelten Verlauf des FID zu entfalten, wobei  
das Problem in unserem Fall im Wesentlichen die für ein solches Experiment  
eigentlich sehr große Laserpulsdauer ist.

Es wurde mit zwei Verfahren versucht, den Beitrag des FID der CO-Streck-  
schwingung von der Kreuzkorrelationsfunktion der Laserpulse zu trennen:

- Durch Betrachtung des Bereichs der FID-Kurve des CO nach dem Abfallen  
der Kreuzkorrelationskurve auf Null und Parameteranpassung eines expo-  
nentiellen Abfalls. Diese Methode hat den Nachteil, dass nur ein sehr klei-  
ner Bereich der Messung zur Wertermittlung herangezogen werden kann.
- Manuelle Parameteranpassung einer diskreten numerischen Faltung der ex-  
perimentellen Kreuzkorrelationsfunktion mit einem exponentiellen Abfall.  
Hierbei kann die gesamte Messung zur Wertermittlung herangezogen wer-  
den.

Für die Parameteranpassung an eine einfache Exponentialfunktion wurde der  
Zeitraum  $t = 30..56$  ps nach dem Maximum der Kreuzkorrelation ausgewählt  
(Abbildung 5.11(a)) und für diesen eine einfache Exponentialfunktion der Form

$$S(t) = S_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_{\text{eff}}}\right) \quad (5.7)$$

an das FID-Signal angepasst. Man erhält einen Wert von  $T_{\text{eff}} = 8.9 \pm 0.5$  ps.

Wenn Kreuzkorrelationsfunktion  $S_{\text{KK}}(t)$  und FID-Funktion  $S_{\text{FID}}(t)$  in Form ste-  
tiger Funktionen vorliegen oder als solche dargestellt werden können, gibt die  
Faltungsfunktion

$$S_{\text{FID real}}(t) = (S_{\text{KK}} * S_{\text{FID}})(t) = \int S_{\text{KK}}(\tau) S_{\text{FID}}(t - \tau) d\tau \quad (5.8)$$

den Verlauf des FID wieder. Da in diesem Fall die Kreuzkorrelationsfunktion  
in Form diskreter Messwerte vorliegt und aufgrund ihrer leichten Asymmetrie  
nicht sehr präzise durch eine einfache Verteilungsfunktion (wie eine Lorentz-

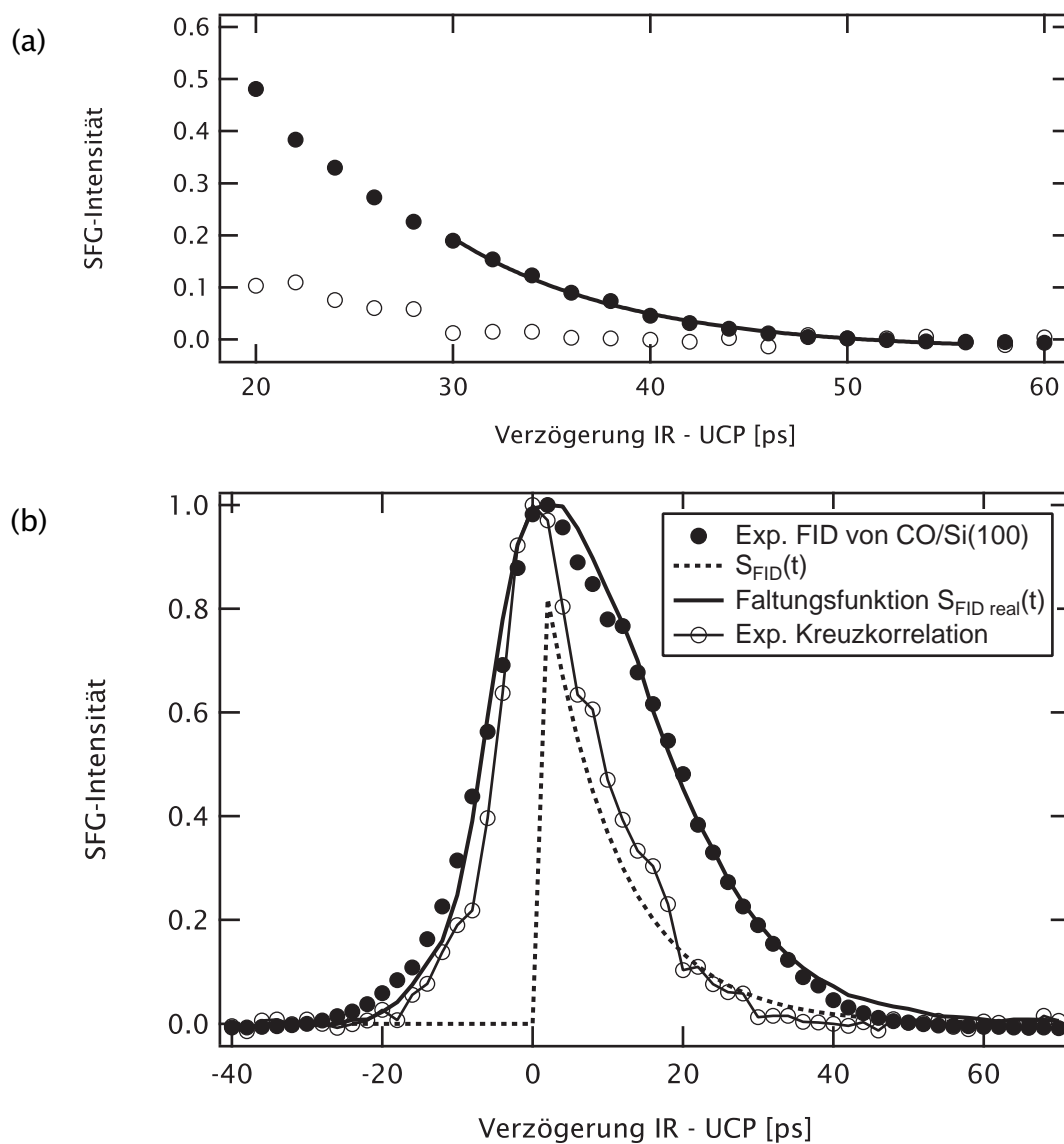


Abbildung 5.11: Ermittlung der Dephasierungszeit. (a) Anpassung an einen exponentiellen Abfall hinter der Kreuzkorrelationsfunktion. (b) Entfaltung des »Free Induction Decay« durch diskrete (numerische) Faltung der Kreuzkorrelationsfunktion mit einer parameterangepassten exponentiellen Abklingfunktion.



Funktion) dargestellt werden kann, wird stattdessen auf die diskrete Faltungsfunktion

$$S_{\text{FID real}}(t) = (S_{\text{KK}} * S_{\text{FID}})(t) = \sum_k S_{\text{KK}}(k) S_{\text{FID}}(t - k) \quad (5.9)$$

zurückgegriffen. Die FID-Funktion wird durch ein Produkt eines exponentiellen Abfalls und der Heaviside-Funktion<sup>12</sup>  $\theta(x)$  dargestellt:

$$S_{\text{FID}}(t) = \theta(t) \exp\left(-\frac{t}{T_{\text{eff}}}\right). \quad (5.10)$$

Abbildung 5.11(b) zeigt die Funktion  $S_{\text{FID}}(t)$  für  $T_{\text{eff}} = 10$  ps zusammen mit den experimentellen Ergebnissen und der (verschobenen und normierten) Faltungsfunktion  $S_{\text{FID real}}(t)$ . Um die bestmögliche Anpassung der Faltungsfunktion an die experimentellen Werte zu bestimmen, wurde diese Funktion für verschiedene Werte von  $T_{\text{eff}}$  berechnet und die Qualität der Anpassung visuell beurteilt. Die dargestellte Funktion für  $T_{\text{eff}} = 10$  ps gibt den experimentellen Verlauf am besten wieder, auch wenn man einwenden kann, dass diese Funktion im Bereich um  $t = 50$  ps ein wenig zu langsam abfällt. Der Fehlerbereich für  $T_{\text{eff}}$  beträgt  $\pm 1$  ps.

Fasst man die Ergebnisse aus beiden Auswertungen zusammen, gilt für die effektive Dephasierungszeitkonstante:

$$T_{\text{eff}} = 9,5 \pm 1,1 \text{ ps}.$$

Nimmt man ferner an, dass die Standardabweichung der Oszillatorfrequenzen  $\sigma$  klein ist (die Linienform lässt sich gut als Lorentzförmig beschreiben) und somit die irreversible Dephasierung den beobachteten Abfall beherrscht, so kann man von  $T_2 \approx T_{\text{eff}}$  ausgehen. Diese Annahme ist allerdings mit großer Vorsicht zu behandeln, da eine genaue Betrachtung der Form des zeitlichen Abfalls aufgrund des kleinen nutzbaren Messbereichs bzw. der Faltung mit der (etwas verrauschten) Kreuzkorrelationsfunktion nicht möglich ist, auch wenn ein exponentieller Abfall mit einer empirischen effektiven Abklingzeitkonstante die Kurvenform sinnvoll wiedergibt. Feine Details der Kurvenform können hier verloren gegangen sein.

Guyot-Sionnest (1991) haben bei ihren Experimenten am System H/Si(111) ferner eine Intensitätsabhängigkeit des FID beobachtet, wonach bei starker kohärenter Anregung der Adsorbatmonolage (durch einen starken IR-Laserpuls) eine Beschleunigung des FID stattfindet (in diesem Falls bis zu  $T_{\text{hohe Int.}}/T_{\text{kleine Int.}} \approx 2/3$ )

<sup>12</sup> Zur Berücksichtigung des Einsetzens des FID am Punkt des zeitlichen Überlapps der Laserpulse

und demzufolge bei niedriger Intensität gemessen werden sollte. Das sollte beachtet werden, da für die vorliegenden Messungen aus experimentellen Gründen die volle IR-Lichtintensität für eine Spektrenaufnahme verwendet wurde. Der erhaltene Wert sollte daher als experimentelle Untergrenze für  $T_2$  betrachtet werden.

### 5.5 Anregung von Obertönen durch heiße Elektronen

Wie bereits von Young u. a. (1995) gezeigt wurde, lässt sich CO auf Si(100) durch photogenerierte heiße Elektronen im Substrat zur Photodesorption anregen. Diese Autoren konnten einen photothermischen Mechanismus für die Desorption ausschließen. Der am häufigsten herangezogene Mechanismus für die substratvermittelte Photodesorption mit heißen Elektronen ist der *Menzel-Gomer-Redhead*-Mechanismus (Menzel u. Gomer, 1964; Redhead, 1964). Bei diesem Mechanismus werden Oberflächenadsorbate durch einen Stoß mit einem heißen Elektron auf eine repulsive Potentialhyperfläche angeregt, propagieren auf dieser und kehren schließlich in den elektronischen Grundzustand zurück, abseits der Gleichgewichtslage und mit der gewonnenen kinetischen Energie. Reicht diese aus, den verbliebenen Potentialberg zu überwinden, kommt es zur Photodesorption. Anderenfalls verbleibt das Adsorbat in einem Zustand hoher Schwingungsanregung. Dieser Zustand sollte schwingungsspektroskopisch nachweisbar sein.

Auch auf metallischen Substraten können durch im Substrat erzeugte heiße Elektronen Photodesorptionsprozesse angeregt werden (beispielsweise Struck u. a., 1996; Cai u. a., 2000; Bonn u. a., 2000). Aufgrund des schnellen Quenchings auf Metalloberflächen sind dazu sehr hohe Laserfluenzen notwendig. Bei einer SFG-spektroskopischen Messung unter Photodesorptionsbedingungen (Bonn u. a., 2000) wurde kurz nach dem anregenden Laserpuls eine starke Verbreiterung und Rotverschiebung der IR-Resonanz beobachtet, die u. a. auch durch die Beteiligung höherfrequenter Moden erklärt wurde. Diese Störung des Spektrums hielt nach dem anregenden Laserpuls etwa 1,5 ps an, was in der zeitlichen Größenordnung der Schwingungslebensdauer von CO auf metallischen Substraten liegt (Beckerle u. a., 1991).

Hess u. a. (2000a,b) haben gezeigt, dass sich durch Bestrahlung mit breitbandigem intensivem IR-Licht im Wellenlängenbereich der anzuregenden Schwingung Obertöne von Adsorbatschwingungen anregen lassen. Auf dem von diesen Autoren verwendeten Substrat Ruthenium führt die starke Interadsorbatdipolkopplung allerdings dazu, dass bei hohen Adsorbatbedeckungen die einzelnen Niveaus sehr stark verbreitert werden und nicht mehr einzeln spektrosko-

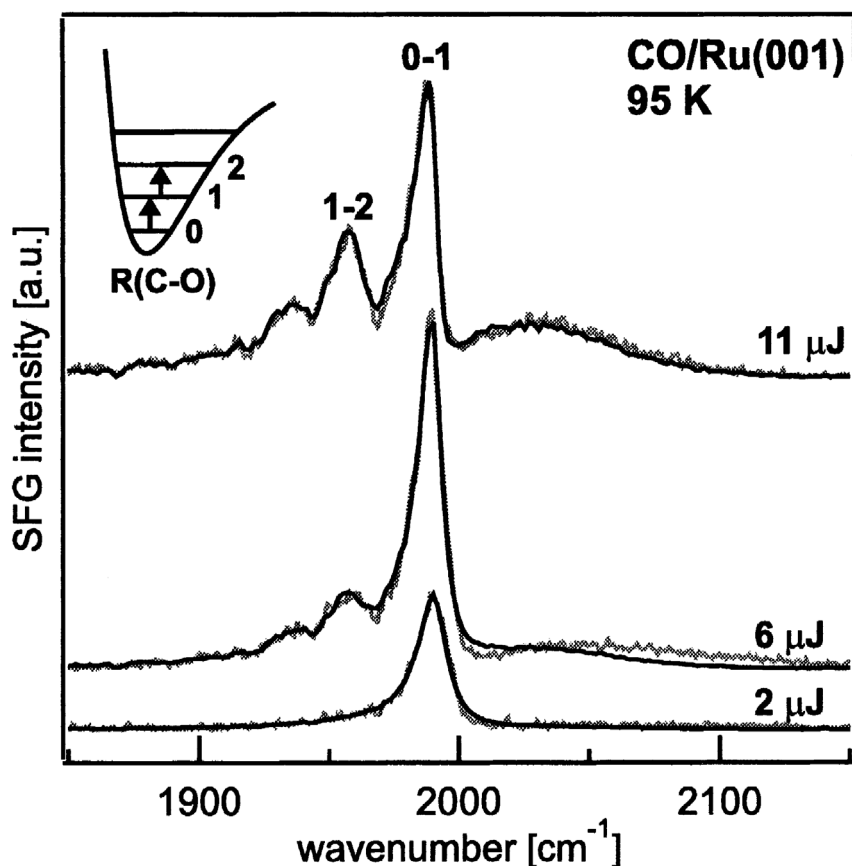


Abbildung 5.12: Durch resonante breitbandige IR-Laseranregung erzeugte Obertöne der internen Streckschwingung von CO auf Ru(100) bei 95 K. Zu sehen sind die Übergänge  $\nu = 0 \rightarrow 1$ ,  $\nu = 1 \rightarrow 2$ , und ein dritter Übergang, der sich aus  $\nu = 2 \rightarrow 3$  und  $\nu = 0 \rightarrow 1$  von  $^{13}\text{CO}$  (kommt natürlich vor im nicht isotopengereinigten  $^{12}\text{CO}$ ) zusammensetzt (aus Hess u. a., 2000a).

piert werden können. Die in Abbildung 5.12 gezeigten Obertonspektren wurden daher bei kleiner Bedeckung aufgenommen. Aus der Distanz dieser Linien von  $2\omega_e x_e$  wurde eine Anharmonizität des adsorbierten CO-Moleküls von  $\omega_e x_e = 13,6 \pm 0,6 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt, was gut zur beobachteten Anharmonizität von CO auf Ir(111) von  $\omega_e x_e = 13,44 \text{ cm}^{-1}$  (Zhang u. a., 2005) und des gasförmigen CO-Moleküls von  $\omega_e x_e = 13,45 \text{ cm}^{-1}$  (Herzberg, 1989) passt.

Das in Abbildung 4.20 auf Seite 101 gezeigte, unter Photodesorptionsbedingungen aufgenommene Schwingungsspektrum von CO/Si(100) weist ebenfalls ein zusätzliches, im Vergleich zur Fundamentalschwingung rotverschobenes, Signalmaximum auf und einen breiten, roten Schwanz. Beide Elemente finden sich auch in den oben beschriebenen Spektren wieder. Dies legt die Interpretation nahe, dass es sich bei diesem zusätzlichen Signalmaximum um den ersten

Oberton ( $\nu = 1 \rightarrow 2$ ) der CO-Streckschwingung auf Si(100) handelt. Der rote Schwanz enthielte dann weitere Obertöne, die evtl. mit anderen, niederfrequenten, Schwingungsmoden koppeln, wodurch ihre Resonanzen verbreitert werden. Das würde dann letztlich zu dem strukturlosen Schwanz führen.

Eine deutliche Diskrepanz zu den Obertonbeobachtungen auf metallischen Substraten stellt der viel kleinere Abstand der beiden Signale von lediglich  $13 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  dar, was eine Anharmonizität der  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Bindung auf Si(100) von nur rund  $\omega_e x_e = 6,5 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$  bedeutet. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass die Veränderung des elektronischen Systems des CO-Moleküls durch die Bindung an Silizium zu einem derart drastischen Absinken der Anharmonizität führt. Andersherum wurde für auf Ru(100) adsorbiertes CO bereits ein *Anstieg* der Anharmonizität des adsorbierten Moleküls um 40% nachgewiesen, was zeigt, dass die Adsorption auch bei nur geringer Verschiebung der Schwingungsfrequenz eine erhebliche Änderung des elektronischen Systems und damit des Schwingungspotentials mit sich bringen kann (Jakob, 1996). Es finden sich aber auch Beispiele von extrem niedrigen Anharmonizitäten von CO, wie beispielsweise im Wolframcarbonyl, wo die Anharmonizität der  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Streckschwingung auf  $7,5 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt wurde (Arrivo u. a., 1995).

Bei vergleichbaren Experimenten mit CO auf Ni(111) (Bandara u. a., 2002) wurde ebenfalls durch Bestrahlung mit UV-Licht und nachfolgende Aufnahme eines transienten SFG-Spektrums die Anregung des ersten »Obertons« der  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Streckschwingung nachgewiesen. Eine spektroskopische Separation der Linien war nicht erfolgreich; der Oberton zeigte sich hier durch eine starke Verbreiterung an der »roten« Seite der Fundamentalschwingung. Die Autoren zerlegten diese Bande unter Annahme einer Anharmonizität von  $11,5 \text{ cm}^{-1}$  und einer Linienverbreiterung um  $\approx 13 \text{ cm}^{-1}$  auf  $\approx 31 \text{ cm}^{-1}$  in zwei Übergänge.

Ich möchte hier den Versuch präsentieren, das von uns gemessene Spektrum unter folgenden Annahmen zu entfalten:

- Das auf der roten Seite des Übergangs  $\nu = 0 \rightarrow 1$  beobachtete zusätzliche Intensitätsmaximum stellt den Übergang  $\nu = 1 \rightarrow 2$  dar.
- Der rote Schwanz besteht aus mehreren äquidistanten Linien mit der Linienform der Fundamentalschwingung, die Obertöne der CO-Streckschwingung repräsentieren.

Zu diesem Zweck wurde an das beobachtete Spektrum eine Funktion angepasst (Abbildung 5.13), die sich aus der Summe von sechs äquidistanten, unterschiedlich intensiven Linien mit der Form der Fundamentalschwingung ergibt. Die beste Anpassung ergab sich für eine Liniendistanz von  $14,2 \text{ cm}^{-1}$ , woraus sich in

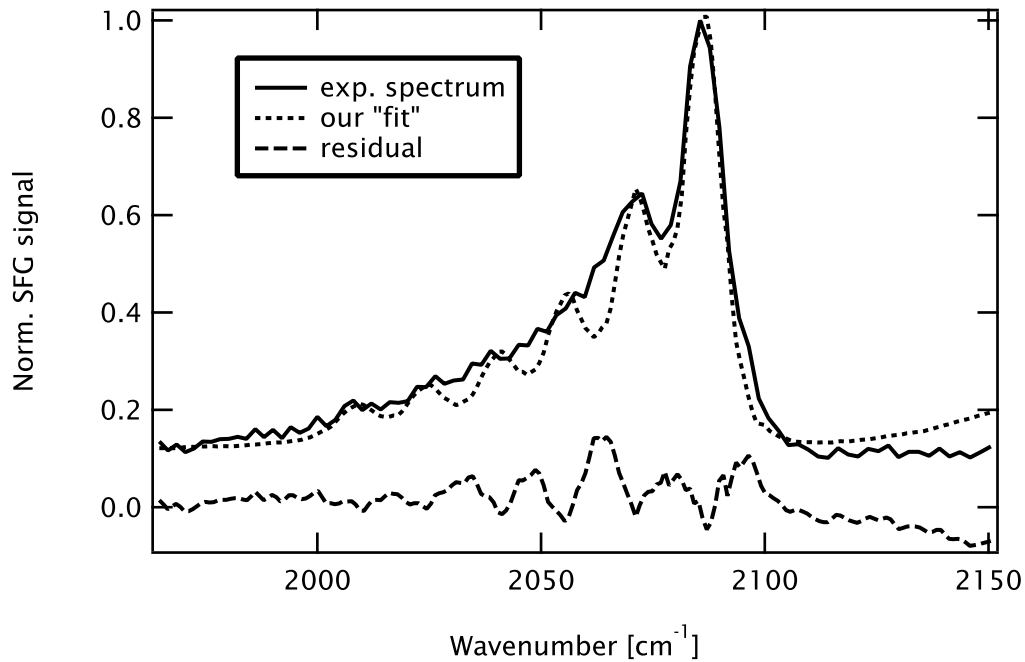


Abbildung 5.13: Entfaltungsversuch des Spektrums aus Abbildung 4.20.

dieser Interpretation eine Anharmonizität von  $\omega_e x_e = 7,1 \text{ cm}^{-1}$  ergibt.<sup>13</sup> Die Differenz aus dem gemessenen Spektrum und der angepassten Funktion ist ebenfalls abgebildet. Das oszillatorische Muster ist dadurch zu erklären, dass die für die Anpassung angenommene feste Linienbreite Verbreiterungseffekte, die durchaus erheblich sein können (beispielsweise bei Jakob (1996) bis zu rund  $40 \text{ cm}^{-1}$  Linienbreite bei 200 K), vollständig außer Acht lässt.

Diese Interpretation liefert eine Intensitätsverteilung der extrahierten »Ober-töne«, von der eine Boltzmann-Auftragung angefertigt wurde (Abbildung 5.14). Es ergibt sich eine gute Anpassung an die Geradenform; die Steigung entspricht einer Temperatur von  $5900 \pm 400 \text{ K}$ . Diese Temperatur ist erheblich höher als die transienten Anstiege von elektronischer und phononischer Temperatur im Substrat. Es ist jedoch interessant, dass eine vergleichbare Auswertung der Daten aus Abbildung 5.12 zu einer sehr ähnlichen Temperatur von rund  $6000 \text{ K}$  führt.

Es sollte dabei nicht vergessen werden, dass diese Betrachtung einen spekulativen Charakter aufweist und auf einigen Annahmen beruht, wie beispielsweise der Akzeptanz einer außergewöhnlich niedrigen Anharmonizität des CO-Moleküls auf Si(100). Die Probleme bei der Reproduktion dieses Messergebnisses

<sup>13</sup> Die (scheinbare) Diskrepanz zum direkt an den Messdaten ablesbaren Abstand der Signalmaxima resultiert aus der Distanz der Messpunkte des Experiments von ca.  $2,1 \text{ cm}^{-1}$ .

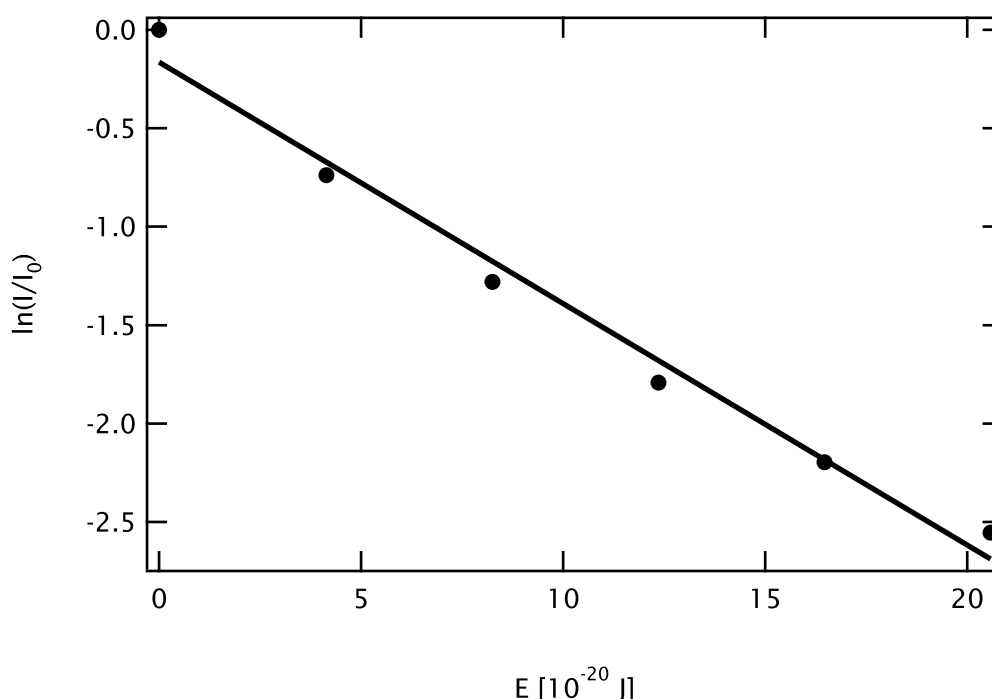


Abbildung 5.14: Boltzmann-Auftragung der Linienintensitäten aus Abbildung 5.13. Die Steigung der Gerade liefert eine Temperatur von  $5900 \pm 400 \text{ K}$ .

lassen eine Sicherung und weitere Systematisierung dieses Ergebnisses derzeit nicht zu, sodass der spekulative Charakter dieser Betrachtung bis auf weiteres erhalten bleiben muss.

Man mag außerdem einwenden, dass eine Separation der Obertöne im System CO/Ru(100) aufgrund der Interadsorbatdipolkopplung lediglich bei sehr niedrigen Oberflächenbedeckungen erfolgreich war und ein ähnlicher Effekt vielleicht auch auf Silizium nicht komplett von der Hand zu weisen ist, zumal bei unseren Experimenten versucht wurde, die Oberflächenbedeckung im Interesse eines intensiven Signals möglichst hoch zu halten. Der Gedanke mag naheliegen, durch Reduktion der Oberflächenbedeckung die Adsorbate zu vereinzeln, um solche Effekte auszuschließen. Dem steht entgegen, dass CO auf Si(100) in Form von Inseln adsorbiert und eine Reduktion der Oberflächenbedeckung folglich lediglich eine Reduktion der Inselgröße oder deren Anzahl zur Folge hätte. Die chemische Umgebung eines einzelnen Adsorbatmoleküls würde sich dadurch nur marginal verändern. Letztlich würde also lediglich die Signalintensität leiden ohne einen Gewinn in der Separation der Linien.

## 5.6 Weiterführende Untersuchungen und Ausblick

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen haben bereits diverse Aspekte der Schwingungsdynamik im System CO/Si(100) qualitativ und quantitativ beleuchtet. Nichtsdestotrotz ergeben sich daraus diverse weitere Fragestellungen, und bezüglich einer Reihe von Aspekten besteht noch weiterer Klärungsbedarf.

Die durchgeführten Messungen offenbarten, dass der Zustand der CO-adsorbierten Si(100)-Oberfläche von Präparation zu Präparation einigen Schwankungen unterworfen ist, die sich in einer großen Streuung der Schwingungsdauer oder in einer Variation der CO-Linienposition niederschlagen. Bei der Adsorption von CO auf Si(100) spielen, wie bereits erwähnt, Inselbildungsprozesse um Defekte herum eine entscheidende Rolle, die im Rahmen dieser Arbeit mithilfe kinetischer Monte-Carlo-Simulationen und anhand spektroskopischer Daten beleuchtet wurden. Um die Adsorption von CO auf Si(100) und die sich daraus ergebenden Unterschiede im Zustand der Oberfläche umfassend zu untersuchen, bieten sich rastertunnelmikroskopische Experimente an, wie sie Yamashita u. a. (2003) im Limit kleiner Oberflächenbedeckung durchgeführt und dabei das Phänomen der Inselbildung in diesem System erstmals direkt beobachtet haben. Insbesondere können solche Experimente eventuell auftretende Unterschiede in der Morphologie der fraktal wachsenden Inseln während des Adsorptionsprozesses und daraus resultierende Veränderungen in der Packungsdichte der Oberflächenmonolage erkennen und Einflüssen des Präparationsprozesses (Defektdichte, Stoßrate mit Gasphasenmolekülen (Hintergrundgasdruck)) zuordnen. Damit ließen sich dann auch Einflüsse wie Domänen- bzw. Inselgrößen auf die Schwingungsdauer systematisieren.

Um den Einfluss der Interadsorbatdipolkopplung noch näher zu beleuchten, bietet es sich an, das Experiment der Spektroskopie an einem Isotopomerengemisch durchzuführen, in denen jeweils eine Komponente eine Minoritätskomponente darstellt, wie sie beispielsweise von Heidberg u. a. (1987a) und Ryberg (1982) durchgeführt wurden. Indem man den Anteil einer Komponente besonders klein hält, kann man ihn in diesen Experimenten »vereinzelnd«, um die Eigenschaften des einzelnen Oszillators besser beurteilen zu können. Um insbesondere Einflüsse auf die Linienbreite besser auflösen zu können, bieten sich dafür RAIRS-Experimente eher an als SFG-Experimente mithilfe eines Pikosekundenlasersystems. Auch Adsorbatgemische können für solche Experimente gut verwendet werden, solange die präparierte Oberfläche während eines Experiments stabil gehalten werden kann. Ein weiteres hilfreiches Werkzeug zur Untersuchung der Interadsorbatdipolkopplung von Oberflächenadsorbaten stellt

die Summenfrequenzerzeugungsspektroskopie mit zwei IR- und einem sichtbaren Lichtstrahl dar (IIV-SFG: Bonn u. a., 2001a; Cho u. a., 2002).

Zur Untersuchung des Einflusses des Phononenspektrums des Substrats auf die Energiedissipation der Adsorbatschwingung können Experimente auf anderen Halbleitersubstraten wie beispielsweise Germanium dienen. Die höchstmögliche Energie eines Phonons liegt hier bei  $302\text{ cm}^{-1}$  (Wei u. Choi, 1994) mit der Folge, dass ein Adsorbatschwingungsquant in eine größere Anzahl von Substratphononen (verglichen mit Si) aufgeteilt werden muss. Dies sollte sich in einer größeren Schwingungslebensdauer niederschlagen. In ersten Untersuchungen dazu wurde ein gegenteiliger Effekt gefunden (Han u. a., 2008).

Parallel zu den experimentellen Arbeiten sollen DFT-Rechnungen den Energietransfer ins phononische System und die Kopplung verschiedener Schwingungsmoden klären. Auch hier liegen bereits erste Ergebnisse vor (Sakong u. Kratzer, 2007).

Bezüglich des Nachweises der durch UV-Bestrahlung angeregten Obertöne der  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Streckschwingung bedarf es zunächst der Sicherstellung der regelmäßigen Reproduzierbarkeit dieser Messung und der weiteren Systematisierung der Bedingungen (Oberflächenbedeckung, UV-Bestrahlungsdichte, Zeitabstand UV-Anregung zu SFG-Abfrage), unter denen dieses Phänomen beobachtet werden kann. Die bei solchen Experimenten entstehenden photodesorbierten Moleküle wurden im Rahmen dieser Arbeit noch nicht näher untersucht. Zu deren Nachweis steht in der experimentellen Anlage ein Massenspektrometer guter Empfindlichkeit zur Verfügung, das neben dem reinen Nachweis dieser Moleküle auch eine Aufnahme von Flugzeitverteilungsmustern und damit Geschwindigkeitsverteilungen der photodesorbierten Moleküle erlaubt. Es bietet sich dann letztlich auch an zu untersuchen, wie unterschiedlich die Photodesorptionsquerschnitte von CO-Molekülen mit  $\nu = 0$  und  $\nu = 1$  ausfallen, was eines der ursprünglich vorgesehenen Projektziele darstellt. Eng damit zusammen hängt auch die Untersuchung des Energieflusses bei resonanter elektronischer Anregung des Adsorbates (Anregungspfeil Nr. 3 in Abbildung 1.1 auf Seite 5), wozu Untersuchungen am Adsorbat-Substrat-System  $\text{Si}(100)\text{-(}2 \times 1\text{):H}$  geplant sind. Dieses Adsorbat lässt sich mit Vakuum-UV-Licht bei  $157\text{ nm}$  resonant anregen (Vondrak u. Zhu, 1999).

Insgesamt betrachtet, demonstrieren die experimentellen und theoretischen Ergebnisse deutlich die intensive Kopplung der internen Streckschwingung ans phononische System des Substrats. Dies widerlegt eindrucksvoll die bei Aufnahme der Experimente aufgestellte ursprüngliche Vermutung, die »weiche« C–Si-Bindung würde die interne  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Streckschwingung effizient vom Substrat ent-



koppeln. Zusammen mit den Adsorbat-Halbleiter-Systemen H/Si(111), H/Si(100), vicinalen H/Si(Oberflächen) und H/Ge(100) (Guyot-Sionnest u. a., 1990a, 1995; Kuhnke u. a., 1993; Harris u. a., 1993; Han u. a., 2008) bildet CO/Si(100) dabei eine Reihe von Systemen mit starker Kopplung von Adsorbatschwingung und phononischem System, deren Abklingverhalten durch die starke Kopplung ans phononische System geprägt ist. Die Schwingungslebensdauern bewegen sich hier durchweg im einstelligen Nanosekundenbereich oder knapp darunter. Die Vermutung liegt nahe, dass Lebensdauerwerte in dieser Größenordnung daher typisch für das Abklingverhalten stark ans phononische System eines Halbleiters koppelnder Adsorbatschwingungen sind, und dass sich auch weitere Adsorbate mit ähnlichen Eigenschaften (wie beispielsweise  $\text{NH}_3$ ) dort einreihen werden.

Die vorliegenden Arbeiten lassen also noch viel Raum für weiterführende Untersuchungen des Adsorbat-Substrat-Energieaustausches nach einer Adsorbat-Schwingungsanregung auf einem Halbleitersubstrat. Dazu bieten sich Methoden im Bereich der linearen und nichtlinearen optischen Spektroskopie (RAIRS, IV-SFG und IIV-SFG) sowie andere Verfahren wie Rastertunnelmikroskopie und Dichtefunktionalrechnungen an, um die oben angesprochenen Anknüpfungspunkte weiterzuverfolgen, was teilweise bereits geschieht.



## 6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Schwingungs- und die Photodesorptionsdynamik hauptsächlich mithilfe der RAIRS- und der Summenfrequenzerzeugungsspektroskopie untersucht.

In numerischen Rechnungen zur transienten Laserheizung der Probenoberfläche wurde der durch den Spektroskopielaser verursachte Temperatursprung auf  $\Delta T \leq 11$  K abgeschätzt. Durch den Laserpuls thermisch induzierte Prozesse spielen demnach bei den durchgeführten Untersuchungen keine Rolle.

Anhand des nichtresonanten Signals einer Germaniumprobe wurde die maximale Breite des Spektrums, das in einem Einzelexperiment aufgenommen werden kann, auf  $165\text{ cm}^{-1}$  bestimmt.

Vorbereitend zu den eigentlichen Untersuchungen wurde ein literaturbekanntes Standardpräparationsverfahren zur Vorbereitung der Si(100)-Probe etabliert. Mithilfe von Thermodesorptionsexperimenten wurde sichergestellt, dass bei der von uns verwendeten Prozedur zur Vorbereitung der Probe eine Sättigungsbedeckung mit CO erreicht wird.

Mithilfe der RAIRS-Spektroskopie wurde das CO-Adsorbatmolekül auf Si(100) im Adsorptionsgleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen und während des Adsorptionsprozesses bei tiefer Temperatur untersucht. Bei tiefer Temperatur und Sättigungsbedeckung wurden eine Linienbreite von  $2,4\text{ cm}^{-1}$  und eine Linienposition von  $2079,5\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Bei Adsorption auf einer zunächst sauberen Oberfläche steigt die Linienposition zunächst steil an um  $2,5\text{ cm}^{-1}$ , um dann langsam abzufallen auf den Wert für Sättigungsbedeckung. Die temperaturabhängigen Messungen zeigten diesen Effekt ebenfalls, abhängig vom Umgebungsgasdruck in unterschiedlicher Ausprägung. Dies führte zu der Schlussfolgerung, dass der Effekt im Wesentlichen bedeckungsbedingt und nicht probentemperaturbedingt ist. Die vergleichsweise geringe Verschiebung der Adsorptionslinie in Abhängigkeit von der Oberflächenbedeckung wurde darauf zurückgeführt, dass sich die chemische Umgebung der CO-Moleküle aufgrund des Inselwachstums auch mit steigender Bedeckung nur wenig ändert. Die auch auf anderen Substraten beobachtete Verschmälerung der Absorptionslinie bei höherer Bedeckung aufgrund der Ausbildung kollektiver Schwingungsmoden wurde auch für CO/Si(100) beobachtet.

Anhand von RAIRS-Messungen des Adsorptionsprozesses wurde eine ausge-

prägte Induktionsperiode vor dem Erscheinen der Absorptionslinie im Spektrum festgestellt. Der Intensitätsanstieg der Linie verlief anschließend quasi linear bis zur Sättigungsbedeckung. Diese Adsorptionskinetik wurde mithilfe einer kinetischen Monte-Carlo-Simulation unter Annahme eines spektroskopisch unsichtbaren Vorläufer-Zustandes erfolgreich modelliert.

Die summenfrequenzspektroskopischen Messungen an der mit isotopomerenreinem CO bedeckten Si(100)-Oberfläche stimmen mit den RAIRS-Experimenten und Literaturwerten überein. Bei großer Lichtintensität wurde ein CO-Verlust der Oberfläche beobachtet. An einem Adsorbatgemisch von gleichen Teilen der CO-Isotopomere  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  und  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  wurde eine asymmetrische Verbreiterung der Adsorptionslinien auf  $26\text{ cm}^{-1}$  ( $^{12}\text{CO}$ ) und  $18\text{ cm}^{-1}$  ( $^{13}\text{CO}$ ) zu kleinen Wellenzahlen hin beobachtet, bei vergleichbarer Intensität der beiden Linien. Aufgrund von Linienform und Linienintensitätsverhältnis wurde der Effekt der Interadsorbatdipolkopplung eingeordnet: Er ist auf Si(100) stärker ausgeprägt als auf NaCl, da hier weder Asymmetrisierung der Linien noch Intensitätsverschiebung zu beobachten sind, jedoch schwächer als auf den meisten metallischen Substraten, wo sich die ausgeprägte Kopplung durch eine Intensitätsverschiebung zugunsten der höherfrequenten Mode manifestiert.

Anhand von Experimenten am System Si(100)-(2 × 2):H wurde die Eignung des Aufbaus zur Schwingungslebensdauerermessung überprüft und die Ergebnisse mit der Literatur verglichen.

Das Abklingen der Anregung der internen Streckschwingung von CO auf Si(100) ließ sich reproduzierbar gut durch einen einfach-exponentiellen Abfall beschreiben.

Schwingungslebensdauerexperimente mit isotopomerenreinem CO lieferten eine breite, nicht normalverteilte Streuung von Schwingungslebensdauern mit einem Mittelwert von  $\bar{\tau} = 2570\text{ ps}$  bei einem Minimalwert von  $\bar{\tau} = 1560\text{ ps}$  und einem Maximalwert von  $\bar{\tau} = 4680\text{ ps}$ . Die Schwingungslebensdauer ist damit deutlich zu groß, um die beobachtete Linienbreite als lebensdauerbestimmt anzusehen. Ein Einfluss des Dopandenniveaus der Probe auf die Schwingungslebensdauer wurde nicht festgestellt, was durch die für die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren durch CO-Schwingungsquant zu großen Bandlücke der Si(100)-Oberfläche zu erklären ist.

Die Dissipation der Schwingungsenergie der internen Streckschwingung von CO wurde durch Anregung einer Kombination von Quanten externer Schwingungen und Substratphononen in Übereinstimmung mit aktuellen Modellrechnungen erklärt (Sakong u. Kratzer, 2007).

Messungen der Schwingungslebensdauer an beiden CO-Spezies aus einem Iso-

---

topomerengemisch lieferten, gegenüber den reinen Isotopomeren, auf rund die Hälfte reduzierte Abklingzeiten. Durch Ionenbeschuss erzeugte Defekte führten zu einer Lebensdauerverkürzung auf 1100 ps. Eine Verunreinigung durch Wasser führte ebenfalls zu einer Verkürzung der Lebensdauer bis hin zu einem Wert von 1050 ps. Dieser Wert fiel bisher nicht einheitlich aus. Diese Ergebnisse wurden erklärt als Einfluss der CO-Inselgröße auf der Si-Oberfläche, auf die beide Störeinflüsse wahrscheinlich verringernd wirken.

Schwingungslebensdauerexperimente an Adsorbatmischungen aus H und CO auf Si(100) waren bislang nicht erfolgreich, da es während der Messung zu einem SFG-Signalverlust infolge Abreicherung der Oberfläche an CO kam.

Anhand einer »Free Induction Decay«-Messung wurde die Dephasierungszeitkonstante unter der Annahme rein irreversibler Dephasierung der einzelnen Oszillatoren bestimmt zu  $T_{\text{eff}} = 9,5$  ps.

Es wurde ein transientes SFG-Spektrum an CO/Si(100) nach vorheriger Einstrahlung eines UV-Lichtpulses aufgenommen, in dem eine starke Verbreiterung der Spektrallinie zu kleinen Wellenzahlen mit Auftreten eines zusätzlichen Signalmaximums zu beobachten war. Diese Verbreiterung wurde dahingehend interpretiert, dass die Wechselwirkung von CO-Adsorbatmolekülen mit heißen Elektronen aus dem Siliziumsubstrat hoch schwingungsangeregte CO-Moleküle erzeugt. Diese »Obertöne« sind nach dieser Interpretation verantwortlich für das zusätzliche Signalmaximum und die starke Bandenverbreiterung. Dieses Experiment leidet bisher unter einem Reproduzierbarkeitsproblem.



## Anhang

## A Verwendete Substanzen

### A.1 Siliziumproben

Tabelle A.1: Eigenschaften der Si(100)-Proben zur Untersuchung des Einflusses der Dotierungsdichte im Substrat auf die Schwingungslebensdauer. Die Dopandendichte wurde aus dem vom Lieferanten angegebenen spezifischen Widerstand umgerechnet mithilfe der Angaben von Thurber u. a. (1980) und Irvin (1962). Kristall Nr. 2 diente zur Durchführung der meisten weiteren Experimente am System CO/Si(100).

Probe Nr.	Lieferant	Material	Dotierung	Dopand	Spez. Widerstand ( $\Omega\text{cm}$ )	Dopandendichte ( $\text{cm}^{-3}$ )
1	Si-Mat	Si	$n$	P	1–20	$5 \cdot 10^{12}$
2	MaTecK	Si	$p$	B	>1000	$5 \cdot 10^{15}$
3	Virginia Semi	Si	$n$	As	0,003	$5 \cdot 10^{19}$

### A.2 Gase

Tabelle A.2: Spezifikationen der verwendeten Gase für die Experimente. Der Reinheitsgrad des  $^{13}\text{CO}$  gibt den Isotopenanreicherungsgrad an.

Nr.	Gas	Lieferant	Reinheitsgrad	Reinheit	Verwendungsort
1	$\text{H}_2$	Messer	5.0	99,999 %	SFG-Aufbau Essen
2	$^{12}\text{CO}$	Messer-Griesheim	4.7	99,997 %	SFG-Aufbau Essen
3	$^{12}\text{CO}$	hoek loos	2.0	99,0 %	»POTVIS«, Leiden
4	$^{13}\text{CO}$	euriso-top		99,37 %	SFG-Aufbau Essen
5	Ar	Messer	5.0	99,999 %	SFG-Aufbau Essen



---

## A.3 Präparationschemikalien

Tabelle A.3: Spezifikationen der für die Probenpräparation verwendeten Chemikalien.

Nr.	Substanz	Konz. (%)	Lieferant	Reinheitsgrad	Reinheit
1	NH <sub>4</sub> F		Fluka	puriss. p. a.	> 98 %
2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30	AppliChem	p. a.	
3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	96	Merck	Suprapur®	
4	H <sub>2</sub> O			Millipore	$R > 18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}$
5	Aceton		Fisher Scientific	p. a.	99,99 %

## B Verwendete Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
BBO	$\beta$ -Bariumborat
DFG	Differenzfrequenzerzeugung ( <i>engl.</i> <b>d</b> ifference <b>f</b> requency <b>g</b> eneration)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIET	Desorption durch elektronische Anregung ( <i>engl.</i> <b>d</b> esorption <b>i</b> nduced by <b>e</b> lectronic <b>t</b> ransition)
DIMET	Desorption durch mehrfache elektronische Anregung ( <i>engl.</i> <b>d</b> esorption <b>i</b> nduced by <b>m</b> ultiple <b>e</b> lectronic <b>t</b> ransition)
ECL	Emittergekoppelte Logik ( <i>engl.</i> <b>e</b> mitter <b>c</b> oupled <b>l</b> ogic)
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie ( <i>engl.</i> <b>e</b> lectron <b>e</b> nergy <b>l</b> oss <b>s</b> pectroscopy)
FEL	Freie-Elektronen-Laser
FID	Freier Induktionszerfall ( <i>engl.</i> <b>f</b> ree <b>i</b> nduction <b>d</b> ecay)
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
FWHM	Volle Breite auf halber Höhe ( <i>engl.</i> <b>f</b> ull <b>w</b> idth at <b>h</b> alf <b>m</b> aximum)
HREELS	Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie ( <i>engl.</i> <b>H</b> igh- <b>r</b> esolution <b>e</b> lectron <b>e</b> nergy <b>l</b> oss <b>s</b> pectroscopy)
IR	Infrarot
KDP	Kaliumdihydrogenphosphat
KMC	Kinetische Monte-Carlo-...
LEED	Beugung langsamer Elektronen ( <i>engl.</i> <b>l</b> ow- <b>e</b> nergy <b>e</b> lectron <b>d</b> iffraction)
LID	Laserinduzierte Desorption
MIR	mittleres Infrarot
Nd:YAG	Neodymdotierter Yttrium-Aluminium-Granat

---

Abkürzung	Bedeutung
OPA	Optisch-parametrischer Verstärker ( <i>engl. optical parametric amplifier</i> )
OPG	Optisch-parametrischer Generator
OPO	Optisch-parametrischer Oszillator
PID	Proportional-Integral-Differential
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
RAIRS	Reflektions-Absorptions-Infrarot-Spektroskopie
RFA	Gegenfeldanalysator ( <i>engl. retarding field analyzer</i> )
SFG	Summenfrequenzerzeugung ( <i>engl. sum frequency generation</i> )
SHG	Erzeugung zweiter Harmonischer ( <i>engl. second harmonic generation</i> )
STM	Rastertunnelmikroskopie ( <i>engl. scanning tunneling microscopy</i> )
TOF	Flugzeit ( <i>engl. time of flight</i> )
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TTL	Transistor-Transistor-Logik
UCP	Hochkonversionspuls ( <i>engl. upconversion pulse</i> )
UHV	Ultrahochvakuum

---

## C Publikationen

### C.1 Publikationen, auf denen diese Arbeit basiert

- LASS, Kristian ; HAN, Xu ; HASSELBRINK, Eckart: The surprisingly short vibrational lifetime of the internal stretch of CO adsorbed on Si(100). In: *Journal of Chemical Physics* 123 (2005), S. 051102-1-051102-4 <http://dx.doi.org/10.1063/1.1993550>. – DOI 10.1063/1.1993550
- LASS, Kristian ; HAN, Xu ; HASSELBRINK, Eckart: Dynamics of the C-O stretch vibration on Si(1 0 0). In: *Surface Science* 600 (2006), S. 4275-4279 <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2005.12.081>. – DOI 10.1016/j.susc.2005.12.081

### C.2 Sonstige Publikationen

- LASS, Kristian ; BINETTI, Marcello ; WEISSE, Olaf ; WESENBERG, Claudia ; HASSELBRINK, Eckart: Evidence for oxygen abstraction from NO<sub>2</sub> upon thermal scattering from an Al(111) surface. In: *Applied Physics A* 78 (2004), Nr. 2, S. 201-204 <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-003-2303-5>. – DOI 10.1007/s00339-003-2303-5
- HAN, Xu ; LASS, Kristian ; HASSELBRINK, Eckart: Vibrational relaxation of adsorbates at semiconductor surfaces: H on Ge(100). In: *Journal of Physics: Condensed Matter*, im Druck.

## Literaturverzeichnis

- [Andersson u. Pendry 1980] ANDERSSON, S. ; PENDRY, J. B.: The structure of  $c(2 \times 2)$ CO adsorbed on copper and nickel (001) surfaces. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 13 (1980), Nr. 18, S. 3547–3561. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/13/18/023>. – DOI 10.1088/0022-3719/13/18/023
- [Andersson u. Persson 1980] ANDERSSON, S. ; PERSSON, B. N. J.: Inelastic Electron Scattering by a Collective Vibrational Mode of Adsorbed CO. In: *Physical Review Letters* 45 (1980), Nr. 17, S. 1421–1424. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.1421>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.45.1421
- [Andrianov u. Saalfrank 2001] ANDRIANOV, I. ; SAALFRANK, P.: Vibrational relaxation rates for H on a Si(100):(2x1) surface: a two-dimensional model. In: *Chemical Physics Letters* 350 (2001), Nr. 3-4, S. 191–197. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)01304-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(01)01304-5). – DOI 10.1016/S0009-2614(01)01304-5
- [Andrianov u. Saalfrank 2006] ANDRIANOV, Ivan ; SAALFRANK, Peter: Theoretical study of vibration-phonon coupling of H adsorbed on a Si(100) surface. In: *Journal of Chemical Physics* 124 (2006), S. 034710-1-034710-10. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2161191>. – DOI 10.1063/1.2161191
- [Anisimov u. a. 1974] ANISIMOV, S. I. ; KAPELIOVICH, B. L. ; PEREL'MAN, T. L.: Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses. In: *Soviet Physics - JETP* 39 (1974), S. 375–377
- [Arrivo u. a. 1995] ARRIVO, Steven M. ; DOUGHERTY, Thomas P. ; GRUBBS, W. T. ; HEILWEIL, Edwin J.: Ultrafast infrared spectroscopy of vibrational CO-stretch up-pumping and relaxation dynamics of  $W(CO)_6$ . In: *Surface Science* 235 (1995), Nr. 3-4, S. 247–254. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00124-M](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(95)00124-M). – DOI 10.1016/0009-2614(95)00124-M
- [Ashcroft u. Mermin 1976] ASHCROFT, Neil W. ; MERMIN, Nathaniel D.: *Solid state physics*. Stamford, Connecticut : Thomson Learning, 1976. – ISBN 0030839939
- [Atabaev u. a. 1990] ATABAEV, B. G. ; BESEDINA, E. A. ; KAREEV, M. S. ; DZABBARGANOV, R.: Electron-stimulated Desorption, Secondary Emission and

- Charging of Ionic Crystals. In: *Surface and Interface Analysis* 16 (1990), Nr. 1-12, S. 475-479. <http://dx.doi.org/10.1002/sia.7401601100>. – DOI 10.1002/sia.7401601100
- [Autzen 2005] AUTZEN, Olaf: *Zur Photodesorptionsdynamik von ultradünnen Silberfilmen auf Silizium*. Essen, Universität Duisburg-Essen, Dissertation, 2005
- [Backus 2005] BACKUS, Ellen H. G.: *Driving and probing surfaces with light*. Leiden, Universiteit Leiden, PhD Thesis, 2005. <http://hdl.handle.net/1887/4281>
- [Backus u. Bonn 2005] BACKUS, Ellen H. G. ; BONN, Mischa: A quantitative comparison between reflection absorption infrared and sum-frequency generation spectroscopy. In: *Chemical Physics Letters* 412 (2005), Nr. 1-3, S. 152-157. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2005.06.118>. – DOI 10.1016/j.cplett.2005.06.118
- [Bandara u. a. 2002] BANDARA, Athula ; KANO, Satorn S. ; ONDA, Ken ; KATANO, Satoshi ; KUBOTA, Jun ; DOMEN, Kazunari ; HIROSE, Chiaki ; WADA, Akihide: SFG Spectroscopy of CO/Ni(111): UV Pumping and the Transient Hot Band Transition of Adsorbed CO. In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 75 (2002), Nr. 5, S. 1125-1132. <http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.75.1125>. – DOI 10.1246/bcsj.75.1125
- [Bandara u. a. 1998] BANDARA, Athula ; KATANO, Satoshi ; KUBOTA, Jun ; ONDA, Ken ; WADA, Akihide ; DOMEN, Kazunari ; HIROSE, Chiaki: The effect of co-adsorption of on-top CO on the sum-frequency generation signal of bridge CO on the Ni(111) surface. In: *Chemical Physics Letters* 290 (1998), Nr. 1-3, S. 261-267. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00493-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00493-X). – DOI 10.1016/S0009-2614(98)00493-X
- [Bautista 2003] BAUTISTA, Rafael: *Wachstum von Alkylsiloxan-Monoschichten: Experiment & Simulation*. Essen, Universität Duisburg-Essen, Diplomarbeit, 2003
- [Bautista u. a. 2003] BAUTISTA, Rafael ; HARTMANN, Nils ; HASSELBRINK, Eckart: Two-Dimensional Aggregation of Species with Weak and Strong Bonding Interactions: Modeling the Growth of Self-Assembled Alkylsiloxane Monolayers. In: *Langmuir* 19 (2003), Nr. 17, S. 6590-6593. [http://dx.doi.org/10.1021/la030100tS0743-7463\(03\)00100-8](http://dx.doi.org/10.1021/la030100tS0743-7463(03)00100-8). – DOI 10.1021/la030100tS0743-7463(03)00100-8

- [Beckerle u.a. 1991] BECKERLE, J. D. ; CAVANAGH, R. R. ; CASASSA, M. P. ; HEILWEIL, E. J. ; STEPHENSON, J. C.: Subpicosecond transient infrared spectroscopy of adsorbates. Vibrational dynamics of CO/Pt(111). In: *Journal of Chemical Physics* 95 (1991), Nr. 7, S. 5403-5418. <http://dx.doi.org/10.1063/1.461657>. – DOI 10.1063/1.461657
- [Benedict u.a. 1962] BENEDICT, William S. ; HERMAN, Robert ; MOORE, Gordon E. ; SILVERMAN, Shirleigh: The Strengths, Widths, and Shapes of Lines in the Vibration-Rotation Bands of CO. In: *Astrophysical Journal* 135 (1962), 277-297. [http://adsabs.harvard.edu/cgi-bin/nph-bib\\_query?bibcode=1962ApJ...135..277B&db\\_key=AST](http://adsabs.harvard.edu/cgi-bin/nph-bib_query?bibcode=1962ApJ...135..277B&db_key=AST)
- [Bischler u. Bertel 1993] BISCHLER, U. ; BERTEL, E.: Simple source of atomic hydrogen for ultrahigh vacuum applications. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 11 (1993), Nr. 2, S. 458-460. <http://dx.doi.org/10.1116/1.578754>. – DOI 10.1116/1.578754
- [Bonn u.a. 2000] BONN, Mischa ; HESS, Christian ; FUNK, Stephan ; MINERS, James H. ; PERSSON, Bo N. J. ; WOLF, Martin ; ERTL, Gerhard: Femtosecond Surface Vibrational Spectroscopy of CO Adsorbed on Ru(001) during Desorption. In: *Physical Review Letters* 84 (2000), Nr. 20, S. 4653-4656. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.4653>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.84.4653
- [Bonn u.a. 2001a] BONN, Mischa ; HESS, Christian ; MINERS, James H. ; HEINZ, Tony F. ; BAKKER, Huib J. ; CHO, Minhaeng: Novel Surface Vibrational Spectroscopy: Infrared-Infrared-Visible Sum-Frequency Generation. In: *Physical Review Letters* 86 (2001), Nr. 8, S. 1566-1569. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.1566>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.86.1566
- [Bonn u.a. 2001b] BONN, Mischa ; HESS, Christian ; WOLF, Martin: The dynamics of vibrational excitations on surfaces: CO on Ru(001). In: *Journal of Chemical Physics* 115 (2001), Nr. 16, S. 7725-7735. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1404986>. – DOI 10.1063/1.1404986
- [Brown u.a. 1998] BROWN, W. A. ; KOSE, R. ; KING, D. A.: Femtomole adsorption calorimetry on single-crystal surfaces. In: *Chemical Reviews* 98 (1998), Nr. 2, S. 797-831. <http://dx.doi.org/10.1021/cr9700890>. – DOI 10.1021/cr9700890
- [Bu u. Lin 1993] BU, Yue ; LIN, M. C.: Interaction of CO with silicon single-crystal surfaces studied by HREELS, UPS and TPD. In: *Surface Science* 298 (1993), Nr.

- 1, S. 94-100. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(93\)90084-W](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(93)90084-W). – DOI 10.1016/0039-6028(93)90084-W
- [Buck u. Himmelhaus 2001] BUCK, M. ; HIMMELHAUS, M.: Vibrational spectroscopy of interfaces by infrared-visible sum frequency generation. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 19 (2001), Nr. 6, S. 2717-2736. <http://dx.doi.org/10.1116/1.1414120>. – DOI 10.1116/1.1414120
- [Cai u. a. 2000] CAI, Lei ; XIAO, Xudong ; LOY, M. M. T.: Femtosecond laser desorption of CO from the Pt(111) surface. In: *Surface Science* 464 (2000), Nr. 2-3, S. L727-L731. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(00\)00754-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(00)00754-8). – DOI 10.1016/S0039-6028(00)00754-8
- [Chabal 1988] CHABAL, Y. J.: Surface infrared spectroscopy. In: *Surface Science Reports* 8 (1988), Nr. 5-7, S. 211-357. [http://dx.doi.org/10.1016/0167-5729\(88\)90011-8](http://dx.doi.org/10.1016/0167-5729(88)90011-8). – DOI 10.1016/0167-5729(88)90011-8
- [Chabal u. a. 1991] CHABAL, Y. J. ; DUMAS, P. ; GUYOT-SIONNEST, P. ; HIGASHI, G. S.: Vibrational dynamics of the ideally H-terminated Si(111) surface. In: *Surface Science* 242 (1991), S. 524-530. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)90321-I](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(91)90321-I). – DOI 10.1016/0039-6028(91)90321-I
- [Chabal u. a. 1993] CHABAL, Y. J. ; HARRIS, A. L. ; RAGHAVACHARI, Krishnan ; TULLY, J. C.: Infrared spectroscopy of H-terminated silicon surfaces. In: *International Journal of Modern Physics B* 7 (1993), Nr. 4, S. 1031-1078. <http://dx.doi.org/10.1142/S0217979293002237>. – DOI 10.1142/S0217979293002237
- [Chamberlain u. a. 1994] CHAMBERLAIN, J. P. ; CLEMONS, J. L. ; POUNDS, Andrew J. ; GILLIS, H. P.: Adsorption of CO on Si(100)-(2 × 1) at room temperature. In: *Surface Science* 301 (1994), S. 105-117. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(94\)91292-0](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(94)91292-0). – DOI 10.1016/0039-6028(94)91292-0
- [Chang u. Ewing 1990] CHANG, Huan-Cheng ; EWING, George E.: Infrared fluorescence from a monolayer of CO on NaCl(100). In: *Physical Review Letters* 65 (1990), S. 2125-2128. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.65.2125>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.65.2125
- [Chang u. a. 1990] CHANG, Huan-Cheng ; NODA, Chifuru ; EWING, George E.: CO on NaCl(100): Model system for investigating vibrational energy flow. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 8 (1990), Nr. 3, S. 2644-2648. <http://dx.doi.org/10.1116/1.576686>. – DOI 10.1116/1.576686



- [Cho u. a. 2002] CHO, Minhaeng ; HESS, Christian ; BONN, Mischa: Lateral interactions between adsorbed molecules: Investigations of CO on Ru(001) using nonlinear surface vibrational spectroscopies. In: *Physical Review B* 65 (2002), Nr. 20, S. 205423-1-205423-10. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.65.205423>. – DOI 10.1103/PhysRevB.65.205423
- [Crossley u. King 1980] CROSSLEY, Alison ; KING, David A.: Adsorbate island dimensions and interaction energies from vibrational spectra: CO on Pt(001) and Pt(111). In: *Surface Science* 95 (1980), Nr. 1, S. 131-155. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(80\)90132-6](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(80)90132-6). – DOI 10.1016/0039-6028(80)90132-6
- [Feil u. a. 1992] FEIL, H. ; ZANDVLIET, H. J. W. ; TSAI, M.-H. ; DOW, John D. ; TSONG, I. S. T.: Random and ordered defects on ion-bombarded Si(100)-(2×1) surfaces. In: *Physical Review Letters* 69 (1992), Nr. 21, S. 3076-3079. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.69.3076>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.69.3076
- [Germer u. a. 1993] GERMER, T. A. ; STEPHENSON, J. C. ; HEILWEIL, E. J. ; CAVANAGH, R. R.: Picosecond measurement of substrate-to-adsorbate energy transfer: The frustrated translation of CO/Pt(111). In: *Journal of Chemical Physics* 98 (1993), Nr. 12, S. 9986-9994. <http://dx.doi.org/10.1063/1.464324>. – DOI 10.1063/1.464324
- [Germer u. a. 1994] GERMER, T. A. ; STEPHENSON, J. C. ; HEILWEIL, E. J. ; CAVANAGH, R. R.: Picosecond time-resolved adsorbate response to substrate heating: Spectroscopy and dynamics of CO/Cu(100). In: *Journal of Chemical Physics* 101 (1994), Nr. 2, S. 1704-1716. <http://dx.doi.org/10.1063/1.467792>. – DOI 10.1063/1.467792
- [Guyot-Sionnest 1991] GUYOT-SIONNEST, P.: Coherent Processes at Surfaces: Free-Induction Decay and Photon Echo of the Si-H Stretching Vibration for H/Si(111). In: *Physical Review Letters* 66 (1991), Nr. 11, S. 1489-1492. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.66.1489>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.66.1489
- [Guyot-Sionnest 1993] GUYOT-SIONNEST, P.: Effect of substrate photoexcitation on the dynamics of the Si-H stretch for Si(111)/H. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 64/65 (1993), S. 1-9. [http://dx.doi.org/10.1016/0368-2048\(93\)80056-R](http://dx.doi.org/10.1016/0368-2048(93)80056-R). – DOI 10.1016/0368-2048(93)80056-R

- [Guyot-Sionnest u.a. 1990a] GUYOT-SIONNEST, P. ; DUMAS, P. ; CHABAL, Y. J.: Lifetime of an Adsorbate-Substrate Vibration measured by Sum Frequency Generation: H on Si(111). In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 54/55 (1990), S. 27-38. [http://dx.doi.org/10.1016/0368-2048\(90\)80198-J](http://dx.doi.org/10.1016/0368-2048(90)80198-J). – DOI 10.1016/0368-2048(90)80198-J
- [Guyot-Sionnest u.a. 1990b] GUYOT-SIONNEST, P. ; DUMAS, P. ; CHABAL, Y. J. ; HIGASHI, G. S.: Lifetime of an Adsorbate-Substrate-Vibration: H on Si(111). In: *Physical Review Letters* 64 (1990), Nr. 18, S. 2156-2159. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.64.2156>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.64.2156
- [Guyot-Sionnest u.a. 1995] GUYOT-SIONNEST, P. ; LIN, P. H. ; HILLER, E. M.: Vibrational dynamics of the Si-H stretching modes of the Si(100)/H:2x1 surface. In: *Journal of Chemical Physics* 102 (1995), Nr. 10, S. 4269-4278. <http://dx.doi.org/10.1063/1.469474>. – DOI 10.1063/1.469474
- [van der Ham u.a. 1996] HAM, E. W. M. d. ; VREHEN, Q. H. F. ; ELIEL, E. R.: Self-dispersive sum-frequency generation at interfaces. In: *Optics Letters* 21 (1996), Nr. 18, 1448-1450. <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=ol-21-18-1448>
- [Hamers u. Köhler 1989] HAMERS, R. J. ; KÖHLER, U. K.: Determination of the local electronic structure of atomic-sized defects on Si(001) by tunneling spectroscopy. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 7 (1989), Nr. 4, S. 2854-2859. <http://dx.doi.org/10.1116/1.576158>. – DOI 10.1116/1.576158
- [Hammer u. a. 1996] HAMMER, B. ; MORIKAWA, Y. ; NØRSKOV, J. K.: CO Chemisorption at Metal Surfaces and Overlayers. In: *Physical Review Letters* 76 (1996), Nr. 12, S. 2141-2144. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.2141>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.76.2141
- [Han 2003] HAN, Xu: *Aufbau, Inbetriebnahme und Charakterisierung einer Quelle für atomaren Wasserstoff*. Essen, Universität Duisburg-Essen, Diplomarbeit, 2003
- [Han u. a. 2008] HAN, Xu ; LASS, Kristian ; HASSELBRINK, Eckart: Vibrational relaxation of adsorbates at semiconductor surfaces: H on Ge(100). In: *Journal of Physics: Condensed Matter* Im Druck (2008)
- [Harris u. a. 1993] HARRIS, Alexander L. ; KUHNKE, Klaus ; MORIN, Mario ; JAKOB, Peter ; LEVINOS, Nicholas J. ; CHABAL, Yves J.: Vibrational energy flow at stepped H/Si(111): phonons, dipoles and screening. In: *Faraday Discussions*

- 96 (1993), S. 217-226. <http://dx.doi.org/10.1039/FD9939600217>. – DOI 10.1039/FD9939600217
- [Hecht 2001] HECHT, Eugene: *Optik*. 3. München : Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2001. – ISBN 3486249177
- [Heidberg u.a. 1987a] HEIDBERG, J. ; STAHLER, K.-W. ; STEIN, H. ; WEISS, H.: Linear infrared spectra and laser-induced resonant desorption in the coadsorbate  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  - NaCl. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 45 (1987), S. 87-98. [http://dx.doi.org/10.1016/0368-2048\(87\)80057-9](http://dx.doi.org/10.1016/0368-2048(87)80057-9). – DOI 10.1016/0368-2048(87)80057-9
- [Heidberg u.a. 1985] HEIDBERG, Joachim ; STEIN, Helmut ; HUSSLA, Ingo: Infrared cryospectroscopic study of CO—NaCl adsorbates: Detection of surface diffusion at 25 and 40 K. In: *Surface Science* 162 (1985), Nr. 1-3, S. 470-477. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(85\)90937-9](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(85)90937-9). – DOI 10.1016/0039-6028(85)90937-9
- [Heidberg u.a. 1987b] HEIDBERG, Joachim ; STEIN, Helmut ; WEISS, Helmut: Vibrational predesorption of carbon monoxide from sodium chloride at 20 K induced by resonant infrared laser excitation. In: *Surface Science* 184 (1987), Nr. 3, S. L431-L438. [http://dx.doi.org/10.1016/0167-2584\(87\)90344-6](http://dx.doi.org/10.1016/0167-2584(87)90344-6). – DOI 10.1016/0167-2584(87)90344-6
- [Herzberg 1989] HERZBERG, Gerhard: *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Bd. 1: *Spectra of Diatomic Molecules*. 2. New York : Van Nostrand Reinhold, 1989. – ISBN 0894642685
- [Hess u.a. 2000a] HESS, Ch. ; BONN, M. ; FUNK, S. ; WOLF, M.: Hot-band excitation of CO chemisorbed on Ru(001) studied with broadband-IR sum-frequency generation. In: *Chemical Physics Letters* 325 (2000), Nr. 1-3, S. 139-145. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00627-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00627-8). – DOI 10.1016/S0009-2614(00)00627-8
- [Hess u.a. 2000b] HESS, Ch. ; WOLF, M. ; BONN, M.: Direct Observation of Vibrational Energy Delocalization on Surfaces: CO on Ru(001). In: *Physical Review Letters* 85 (2000), Nr. 20, S. 4341-4344. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.4341>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.85.4341
- [Holleman u.a. 1995] HOLLEMAN, Arnold F. ; WIBERG, Egon ; WIBERG, Nils: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101. Berlin : Walter de Gruyter, 1995. – ISBN 3110126419

- [Hollins u. Pritchard 1979] HOLLINS, P. ; PRITCHARD, J.: Interactions of CO molecules adsorbed on Cu(111). In: *Surface Science* 89 (1979), Nr. 1-3, S. 486-495. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(79\)90633-2](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(79)90633-2). – DOI 10.1016/0039-6028(79)90633-2
- [Hossain u. a. 2003] HOSSAIN, M. Z. ; YAMASHITA, Koichi ; MUKAI, K. ; YOSHINOBU, J.: Model for C defect on Si(100): The dissociative adsorption of a single water molecule on two adjacent dimers. In: *Physical Review B* 67 (2003), S. 153307-1-153307-4. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.67.153307>. – DOI 10.1103/PhysRevB.67.153307
- [Hu u. a. 1997] HU, Deqing ; HO, Wilson ; CHEN, Xiaojie ; WANG, Song ; GODDARD, William A. III: Nonthermally Accessible Phase for CO on the Si(100) Surface. In: *Physical Review Letters* 78 (1997), Nr. 6, S. 1178-1181. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1178>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.78.1178
- [Huber u. Herzberg 1978] HUBER, Klaus-Peter ; HERZBERG, Gerhard: *Constants of diatomic molecules*. Bd. IV. Van Nostrand Reinhold, 1978
- [Hull 1999] HULL, Robert (Hrsg.): *Properties of Crystalline Silicon*. Institution of Engineering and Technology, 1999 [http://books.google.com/books?vid=ISBN0852969333&id=C\\_TWB\\_0rRLgC&pg=PP1&lpg=PP1&ots=oVFA1JsU0s&dq=hull+crystalline+silicon&hl=de&sig=b\\_SSw5sG1ge\\_JA0LtddtaMesX9U](http://books.google.com/books?vid=ISBN0852969333&id=C_TWB_0rRLgC&pg=PP1&lpg=PP1&ots=oVFA1JsU0s&dq=hull+crystalline+silicon&hl=de&sig=b_SSw5sG1ge_JA0LtddtaMesX9U). – ISBN 0852969333
- [Ibach u. Lüth 1993] IBACH, Harald ; LÜTH, Hans: *Solid-State Physics*. 1. Berlin : Springer-Verlag, 1993. – ISBN 3540568417
- [Imamura u. a. 1998] IMAMURA, Y. ; MATSUI, N. ; MORIKAWA, Y. ; HADA, M. ; KUBO, T. ; NISHIJIMA, M. ; NAKATSUJI, H.: First-principles molecular dynamics study of CO adsorption on the Si(001) surface. In: *Chemical Physics Letters* 287 (1998), Nr. 1-2, S. 131-136. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00151-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00151-1). – DOI 10.1016/S0009-2614(98)00151-1
- [Irvin 1962] IRVIN, John C.: Resistivity of Bulk Silicon and of Diffused Layers in Silicon. In: *Bell System Technical Journal* 41 (1962), Nr. 2, S. 387-410
- [Jakob 1996] JAKOB, P.: Dynamics of the C-O Stretch Overtone Vibration of CO/Ru(001). In: *Physical Review Letters* 77 (1996), Nr. 20, S. 4229-4232. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.4229>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.77.4229

- [Jenniskens u. a. 1997] JENNISKENS, Hans G. ; BOT, Arjen ; DORLANDT, Paul W. F. ; ESSENBERG, Wouter van ; HAAS, Evert de ; KLEYN, Aart W.: An ultrahigh vacuum (UHV) apparatus to study the interaction between adsorbates and photons. In: *Measurement Science and Technology* 8 (1997), S. 1313-1322. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-0233/8/11/017>. – DOI 10.1088/0957-0233/8/11/017
- [Juurlink u. a. 1999] JUURLINK, L. B. F. ; MCCABE, P. R. ; SMITH, R. R. ; DICOLONGERO, C. L. ; UTZ, A. L.: Eigenstate-Resolved Studies of Gas-Surface Reactivity: CH<sub>4</sub> ( v<sub>3</sub>) Dissociation on Ni(100). In: *Physical Review Letters* 83 (1999), Nr. 4, S. 868-871. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.868>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.83.868
- [Katano u. a. 1999] KATANO, S. ; BANDARA, A. ; KUBOTA, J. ; ONDA, K. ; WADA, A. ; DOMEN, K. ; HIROSE, C.: Screening of SFG signals from bridged CO on Ni(111) by the coexistence of linear CO. In: *Surface Science* 427-428 (1999), S. 337-342. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)00299-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00299-X). – DOI 10.1016/S0039-6028(99)00299-X
- [Klünker u. a. 1996] KLÜNKER, C. ; BALDEN, M. ; LEHWALD, S. ; DAUM, W.: CO stretching vibrations on Pt(111) and Pt(110) studied by sum-frequency generation. In: *Surface Science* 360 (1996), Nr. 1-3, S. 104-111. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)00638-3](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(96)00638-3). – DOI 10.1016/0039-6028(96)00638-3
- [Koehler u. George 1991] KOEHLER, B. G. ; GEORGE, S. M.: Laser-induced desorption of H<sub>2</sub> from Si(111)7 × 7. In: *Surface Science* 248 (1991), Nr. 1-2, S. 158-172. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)90069-5](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(91)90069-5). – DOI 10.1016/0039-6028(91)90069-5
- [Kubo u. a. 1998] KUBO, T. ; ARUGA, T. ; TAKAGI, N. ; NISHIJIMA, M.: Adsorbed states of CO on the Si(100)-K surface: electron energy-loss spectroscopy and thermal desorption studies. In: *Surface Science* 395 (1998), Nr. 2-3, S. L246-L251. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00850-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00850-9). – DOI 10.1016/S0039-6028(97)00850-9
- [Kuhnke u. a. 1993] KUHNKE, K. ; MORIN, M. ; JAKOB, P. ; LEVINOS, N. J. ; CHABAL, Y. J. ; HARRIS, A. L.: Vibrational energy transfer among adsorbate modes: Picosecond dynamics on stepped H/Si(111). In: *Journal of Chemical Physics* 99 (1993), Nr. 8, S. 6114-6125. <http://dx.doi.org/10.1063/1.465907>. – DOI 10.1063/1.465907

- [Lambert u.a. 2005] LAMBERT, A. G. ; DAVIES, P. B. ; NEIVANDT, D. J.: Implementing the theory of sum frequency generation vibrational spectroscopy: A tutorial review. In: *Applied Spectroscopy Reviews* 40 (2005), Nr. 2, S. 103-145. <http://dx.doi.org/10.1081/ASR-200038326>. – DOI 10.1081/ASR-200038326
- [Le Rille u.a. 1997] LE RILLE, A. ; TADJEDDINE, A. ; ZHENG, W. Q. ; PEREMANS, A.: Vibrational spectroscopy of a Au( *hkl*)-electrolyte interface by in situ visible-infrared difference frequency generation. In: *Chemical Physics Letters* 271 (1997), Nr. 1-3, S. 95-100. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00422-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00422-3). – DOI 10.1016/S0009-2614(97)00422-3
- [Legay-Sommaire u. Legay 1980] LEGAY-SOMMAIRE, N. ; LEGAY, F.: Observation of a Strong Vibrational Population Inversion by CO Laser Excitation of Pure Solid Carbon Monoxide. In: *IEEE Journal of Quantum Electronics* 16 (1980), Nr. 3, S. 308-314
- [Mahan u. Lucas 1978] MAHAN, G. D. ; LUCAS, A. A.: Collective vibrational modes of adsorbed CO. In: *Journal of Chemical Physics* 68 (1978), Nr. 4, S. 1344-1348. <http://dx.doi.org/10.1063/1.435952>. – DOI 10.1063/1.435952
- [Maroni u. a. 2005] MARONI, Plinio ; PAPAGEORGIOPOULOS, Dimitrios C. ; SACCHI, Marco ; DANG, Tung T. ; BECK, Rainer D. ; RIZZO, Thomas R.: State-Resolved Gas-Surface Reactivity of Methane in the Symmetric C-H Stretch Vibration on Ni(100). In: *Physical Review Letters* 94 (2005), S. 246104-1-246104-4. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.246104>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.94.246104
- [Masuda u.a. 2001] MASUDA, S. ; SUZUKI, R. ; AOKI, M. ; MORIKAWA, Y. ; KISHI, R. ; KAWAI, M.: Spatial electron distribution of CO adsorbed on Ni(100) and Ni(111) surfaces probed by metastable impact electron spectroscopy. In: *Journal of Physical Chemistry* 114 (2001), Nr. 19, S. 8546-8554. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1365151>. – DOI 10.1063/1.1365151
- [McCash 2001] MCCASH, Elaine M.: *Surface Chemistry*. Oxford : Oxford University Press, 2001. – ISBN 0198503288
- [Menzel u. Gomer 1964] MENZEL, Dietrich ; GOMER, Robert: Desorption from Surfaces by Slow-Electron Impact. In: *Journal of Chemical Physics* 40 (1964), Nr. 4, S. 1164. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1725269>. – DOI 10.1063/1.1725269

- [Millikan 1963] MILLIKAN, Roger C.: Vibrational Fluorescence of Carbon Monoxide. In: *Journal of Chemical Physics* 38 (1963), Nr. 12, S. 2855–2860. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1733613>. – DOI 10.1063/1.1733613
- [Mo u. Lagally 1990] MO, Y.-W. ; LAGALLY, M. G.: Anisotropy in surface migration of Si and Ge on Si(001). In: *Surface Science* 248 (1990), Nr. 3, S. 313–320. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)91177-Y](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(91)91177-Y). – DOI 10.1016/0039-6028(91)91177-Y
- [Nishizawa u. a. 2002] NISHIZAWA, Masayasu ; YASUDA, Tetsuji ; YAMASAKI, Satoshi ; MIKI, Kazushi ; SHINOHARA, Masanori ; KAMAKURA, Nozomu ; KIMURA, Yasuo ; NIWANO, Michio: Origin of type-C defects on the Si(100)-(2×1) surface. In: *Physical Review B* 65 (2002), S. 161302–1–161302–4. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.65.161302>. – DOI 10.1103/PhysRevB.65.161302
- [Noda u. a. 1990] NODA, Chifuru ; RICHARDSON, Hugh H. ; EWING, George E.: Infrared spectroscopy of CO on NaCl(100). II. Vibrational dephasing and band shapes. In: *Journal of Chemical Physics* 92 (1990), Nr. 3, S. 2099–2105. <http://dx.doi.org/10.1063/1.458042>. – DOI 10.1063/1.458042
- [Olsen u. Masel 1988] OLSEN, R. A. ; MASEL, R. I.: An infrared study of CO adsorption on Pt(111). In: *Surface Science* 201 (1988), Nr. 3, S. 444–460. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(88\)90496-7](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(88)90496-7). – DOI 10.1016/0039-6028(88)90496-7
- [Oura u. a. 1999] OURA, K. ; LIFSHITS, V. G. ; SARANIN, A. A. ; ZOTOV, A. V. ; KATAYAMA, M.: Hydrogen interaction with clean and modified silicon surfaces. In: *Surface Science Reports* 35 (1999), S. 1–69. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-5729\(99\)00005-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-5729(99)00005-9). – DOI 10.1016/S0167-5729(99)00005-9
- [Owrutsky u. a. 1992] OWRUTSKY, J. C. ; CULVER, J. P. ; LI, M. ; KIM, Y. R. ; SARISKY, M. J. ; YEGANEH, M. S. ; YODH, A. G. ; HOCHSTRASSER, R. M.: Femtosecond coherent transient infrared spectroscopy of CO on Cu(111). In: *Journal of Chemical Physics* 97 (1992), Nr. 6, S. 4421–4427. <http://dx.doi.org/10.1063/1.463884>. – DOI 10.1063/1.463884
- [Paul 2003] PAUL, Harry: *Lexikon der Optik*. Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag, 2003. – ISBN 3827414229
- [Persson u. Hoffmann 1988] PERSSON, B. N. J. ; HOFFMANN, F. M.: Vibrational phase relaxation at surfaces: the role of lateral interaction. In: *Journal of*

- Chemical Physics* 88 (1988), Nr. 5, S. 3349-3352. <http://dx.doi.org/10.1063/1.453929>. – DOI 10.1063/1.453929
- [Persson u. Liebsch 1981] PERSSON, B. N. J. ; LIEBSCH, A.: Collective vibrational modes of isotopic mixtures of CO on Cu(111) and Cu(001). In: *Surface Science* 110 (1981), Nr. 2, S. 356-368. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(81\)90644-0](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(81)90644-0). – DOI 10.1016/0039-6028(81)90644-0
- [Persson u. Ryberg 1980] PERSSON, B. N. J. ; RYBERG, R.: Collective vibrational modes in isotopic mixtures of CO adsorbed on Cu(100). In: *Solid State Communications* 36 (1980), Nr. 7, S. 613-617. [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(80\)90098-8](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(80)90098-8). – DOI 10.1016/0038-1098(80)90098-8
- [Persson u. Ryberg 1981] PERSSON, B. N. J. ; RYBERG, R.: Vibrational interaction between molecules adsorbed on a metal surface: The dipole-dipole interaction. In: *Physical Review B* 24 (1981), Nr. 12, S. 6954-6970. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.24.6954>. – DOI 10.1103/PhysRevB.24.6954
- [Persson u. Ryberg 1990] PERSSON, B. N. J. ; RYBERG, R.: Dipole-coupling-induced line narrowing in adsorbate vibrational spectroscopy. In: *Chemical Physics Letters* 174 (1990), Nr. 5, S. 443-448. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(90\)87177-S](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(90)87177-S). – DOI 10.1016/S0009-2614(90)87177-S
- [Pireaux u.a. 1985] PIREAUX, J. J. ; THIRY, P. A. ; CAUDANO, R.: Surface structure of (100)LiF and (100)NaCl investigated by high resolution electron energy loss spectroscopy. In: *Surface Science* 162 (1985), Nr. 1-3, S. 132-137. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(85\)90885-4](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(85)90885-4). – DOI 10.1016/0039-6028(85)90885-4
- [Rabinowitz u.a. 1986] RABINOWITZ, P. ; PERRY, B. ; LEVINOS, N. J.: A continuously tunable sequential Stokes Raman laser. In: *IEEE Journal of Quantum Electronics* 22 (1986), Nr. 6, S. 797-802
- [Redhead 1964] REDHEAD, P. A.: Interaction of slow electrons with chemisorbed oxygen. In: *Canadian Journal of Physics* 42 (1964), S. 886. <http://dx.doi.org/10.1139/p64-083>. – DOI 10.1139/p64-083
- [Richter u.a. 1998] RICHTER, Lee J. ; PETRALLI-MALLOW, Teresa P. ; STEPHENSON, John C.: Vibrationally resolved sum-frequency generation with broadbandwidth infrared pulses. In: *Optics Letters* 23 (1998), Nr. 20, 1594-1596. <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=ol-23-20-1594>



- [Riedel 1998] RIEDEL, Erwin: *Moderne Anorganische Chemie*. Berlin : Walter de Gruyter, 1998. – ISBN 3110156725
- [Roke u. a. 2003] ROKE, Sylvie ; SCHINS, Juleon ; MÜLLER, Michiel ; BONN, Misha: Vibrational Spectroscopic Investigation of the Phase Diagram of a Biomimetic Lipid Monolayer. In: *Physical Review Letters* 90 (2003), S. 128101–1–128101–4. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.128101>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.90.128101
- [Ryberg 1982] RYBERG, Roger: Carbon monoxide adsorbed on Cu(100) Studied by infrared spectroscopy. In: *Surface Science* 114 (1982), Nr. 2-3, S. 627–641. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(82\)90710-5](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(82)90710-5). – DOI 10.1016/0039-6028(82)90710-5
- [Sakong u. Kratzer 2007] SAKONG, Sung ; KRATZER, Peter: *Unveröffentlichte Ergebnisse*. 2007
- [Schmid u. a. 2003] SCHMID, Mathieu P. ; MARONI, Plinio ; BECK, Rainer D. ; RIZZO, Thomas R.: Surface Reactivity of Highly Vibrationally Excited Molecules Prepared by Pulsed Laser Excitation: CH<sub>4</sub> (2ν<sub>3</sub>) on Ni(100). In: *Journal of Chemical Physics* 117 (2003), Nr. 19, S. 8603–8606. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1519860>. – DOI 10.1063/1.1519860
- [Schreiber 2000] SCHREIBER, Frank: Structure and growth of self-assembling monolayers. In: *Progress in Surface Science* 65 (2000), Nr. 5-8, S. 151–257. [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6816\(00\)00024-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6816(00)00024-1). – DOI 10.1016/S0079-6816(00)00024-1
- [Schweizer u. a. 1989] SCHWEIZER, E. ; PERSSON, B. N. J. ; TÜSHAUS, M. ; HOGE, D. ; BRADSHAW, A. M.: The potential energy surface, vibrational phase relaxation and the order-disorder transition in the adsorption system Pt{111}-CO. In: *Surface Science* 213 (1989), Nr. 1, S. 49–89. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(89\)90252-5](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(89)90252-5). – DOI 10.1016/0039-6028(89)90252-5
- [Shapiro u. Wilk 1965] SHAPIRO, S. S. ; WILK, M. B.: An analysis of variance test for normality (complete samples). In: *Biometrika* 52 (1965), Nr. 3-4, S. 591–611. <http://dx.doi.org/10.1093/biomet/52.3-4.591>. – DOI 10.1093/biomet/52.3-4.591
- [Shen 1989] SHEN, Y. R.: Surface properties probed by second-harmonic and sum-frequency generation. In: *Nature* 337 (1989), S. 519–525. <http://dx.doi.org/10.1038/337519a0>. – DOI 10.1038/337519a0

- [Sik u. a. 1998] SIK, J. ; HORA, J. ; HUMLICEK, J.: Optical functions of silicon at high temperatures. In: *Journal of Applied Physics* 84 (1998), Nr. 11, S. 6291-6298. <http://dx.doi.org/10.1063/1.368951>. – DOI 10.1063/1.368951
- [Struck u. a. 1996] STRUCK, Lisa M. ; RICHTER, Lee J. ; BUNTIN, Steven A. ; CAVANAGH, Richard R. ; STEPHENSON, John C.: Femtosecond Laser-Induced Desorption of CO from Cu(100): Comparison of Theory and Experiment. In: *Physical Review Letters* 77 (1996), Nr. 22, S. 4576-4579. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.4576>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.77.4576
- [Sturm u. a. 2007] STURM, J. M. ; CROES, G. O. ; WORMEESTER, H. ; POELSEMA, Bene: Metastable precursor for oxygen dissociation on Si(0 0 1)  $2 \times 1$  resolved by high lateral resolution work function measurements. In: *Surface Science* 601 (2007), Nr. 12, S. 2498-2507. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2007.04.077>. – DOI 10.1016/j.susc.2007.04.077
- [Summers 1969] SUMMERS, Robert L.: Empirical observations on the sensitivity of hot cathode ionization type vacuum gages / Lewis Research Center. Version: 1969. <http://hdl.handle.net/2060/19690019953>. Washington, D. C. : National Aeronautics and Space Administration, 1969 (NASA-TN-D-5285). – Forschungsbericht
- [Thurber u. a. 1980] THURBER, W. R. ; MATTIS, R. L. ; LIU, Y. M. ; FILLIBEN, J. J.: Resistivity-Dopant Density Relationship for Boron-Doped Silicon. In: *Journal of the Electrochemical Society* 127 (1980), Nr. 10, S. 2291-2294. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2129394>. – DOI 10.1149/1.2129394
- [Tilford 1983] TILFORD, Charles R.: Reliability of high vacuum measurements. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 1 (1983), Nr. 2, S. 152-162. <http://dx.doi.org/10.1116/1.572063>. – DOI 10.1116/1.572063
- [Tschersich 2002] TSCHERSICH, Karl-Georg: *Tips zur Inbetriebnahme der H-Quelle*. Persönliche Mitteilung, 2002
- [Ueba 1997] UEBA, H.: Vibrational relaxation and pump-probe spectroscopies of adsorbates on solid surfaces. In: *Progress in Surface Science* 55 (1997), Nr. 2, S. 115-179. [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6816\(97\)00021-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6816(97)00021-X). – DOI 10.1016/S0079-6816(97)00021-X
- [Vidal u. Tadjeddine 2005] VIDAL, Franck ; TADJEDDINE, Abderrahmane: Sum-frequency generation spectroscopy of interfaces. In: *Report on Progress in*

- Physics* 68 (2005), S. 1095–1127. <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/68/5/R03>. – DOI 10.1088/0034-4885/68/5/R03
- [Vondrak u. Zhu 1999] VONDRAK, T. ; ZHU, X.-Y.: Direct Photodesorption of Atomic Hydrogen from Si(100) at 157 nm: Experiment and Simulation. In: *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999), S. 4892–4899. <http://dx.doi.org/10.1021/jp990636g>. – DOI 10.1021/jp990636g
- [Wei u. Choi 1994] WEI, Siqing ; CHOI, M. Y.: Phonon dispersions of silicon and germanium from first-principles calculations. In: *Physical Review B* 50 (1994), Nr. 4, S. 2221–2226. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.2221>. – DOI 10.1103/PhysRevB.50.2221
- [Weinelt u.a. 2004] WEINELT, Martin ; KUTSCHERA, Michael ; FAUSTER, Thomas ; ROHLFING, Michael: Dynamics of Exciton Formation at the Si(100) c(4×2) Surface. In: *Physical Review Letters* 92 (2004), Nr. 12, S. 126801–1–126801–4. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.126801>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.92.126801
- [Williams u. a. 1999] WILLIAMS, Christopher T. ; YANG, Yong ; BAIN, Colin D.: Prospects for detecting metal-adsorbate vibrations by sumfrequency spectroscopy. In: *Catalysis Letters* 61 (1999), Nr. 1-2, S. 7–13. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1019056402177>. – DOI 10.1023/A:1019056402177
- [Yamashita u.a. 2003] YAMASHITA, Y. ; HOSSAIN, M. Z. ; MUKAI, K. ; YOSHINOBU, J.: Microscopic adsorption process of CO on Si(100)c(4× 2) by means of low-temperature scanning tunneling microscopy. In: *Physical Review B* 68 (2003), S. 033314–1–033314–4. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.68.033314>. – DOI 10.1103/PhysRevB.68.033314
- [Yeganeh u.a. 1995] YEGANEH, M. S. ; DOUGAL, S. M. ; POLIZZOTTI, R. S. ; RABINOWITZ, P.: Interfacial Atomic Structure of a Self-Assembled Alkyl Thiol Monolayer/Au(111): A Sum-Frequency Generation Study. In: *Physical Review Letters* 74 (1995), Nr. 10, S. 1811–1814. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.1811>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.74.1811
- [Young u.a. 1995] YOUNG, Rowena Y. ; BROWN, Kyle A. ; HO, Wilson: Photo-desorption of CO from Si(100)-2 × 1: wavelength and intensity dependence. In: *Surface Science* 336 (1995), S. 85–92. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)00112-3](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(95)00112-3). – DOI 10.1016/0039-6028(95)00112-3

- [Yu u. Cardona 2005] YU, Peter Y. ; CARDONA, Manuel: *Fundamentals of Semiconductors*. 3. Berlin : Springer-Verlag, 2005. – ISBN 3540254706
- [Zhang u. a. 2005] ZHANG, Vanessa L. ; ARNOLDS, Heike ; KING, David A.: Hot band excitation of CO/Ir{1 1 1} studied by broadband sum frequency generation. In: *Surface Science* 587 (2005), Nr. 1-2, S. 102-109. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2005.04.039>. – DOI 10.1016/j.susc.2005.04.039
- [Zhu u. a. 1987] ZHU, X. D. ; SUHR, Hajo ; SHEN, Y. R.: Surface vibrational spectroscopy by infrared-visible sum frequency generation. In: *Physical Review B* 35 (1987), Nr. 6, S. 3047-3050. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.35.3047>. – DOI 10.1103/PhysRevB.35.3047
- [Zhu u. a. 1989] ZHU, Zizhong ; SHIMA, Nobuyuki ; TSUKADA, Masaru: Electronic states of Si(100) reconstructed surfaces. In: *Physical Review B* 40 (1989), Nr. 17, S. 11868-11879. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.40.11868>. – DOI 10.1103/PhysRevB.40.11868

Die folgenden Abbildungen entstammen Veröffentlichungen anderer Autoren und werden mit Genehmigung verwendet:

- Abbildung 2.7(a): Reused with permission from R. J. Hamers and U. K. Köhler, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 7, 2854 (1989). Copyright 1989, AVS The Science & Technology Society.
- Abbildung 2.7(b): Reprinted figure 1a with permission from Hossain et al., *Physical Review B*, 67, 153307 (2003). Copyright (2003) by the American Physical Society.
- Abbildung 2.8: Reprinted figure 1a+b with permission from Feil et al., *Physical Review Letters*, 69, 3076 (1992). Copyright (1992) by the American Physical Society.
- Abbildung 2.9: Aus Yu, Cardona: *Fundamentals of Semiconductors*. 3. Auflage. Springer-Verlag, Berlin 2005, Abbildung 2.10. © mit freundlicher Genehmigung von Springer Science+Business Media.
- Abbildung 2.10: Aus Yu, Cardona: *Fundamentals of Semiconductors*. 3. Auflage. Springer-Verlag, Berlin 2005, Abbildung 3.1. © mit freundlicher Genehmigung von Springer Science+Business Media.
- Abbildung 2.11: Aus Holleman u. a.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101. Auflage. Verlag Walter de Gruyter, Berlin 1995, Abbildung 321. © mit freundlicher Genehmigung des Verlags Walter de Gruyter.
- Abbildungen 2.13 und 5.6(a): Reprinted figures 1 and 1d with permission from Yamashita et al., *Physical Review B*, 68, 033314 (2003). Copyright (2003) by the American Physical Society.
- Abbildung 2.14: Reprinted from *Surface Science*, 336, Young et al., »Photo-desorption of CO from Si(100)-2×1: wavelength and intensity dependence«, 85–92, figure 4, Copyright (1995), with permission from Elsevier.
- Abbildung 5.10: Adapted figure 2 with permission from Weinelt et al., *Physical Review B*, 67, 153307 (2003). Copyright (2003) by the American Physical Society.
- Abbildung 5.12: Reprinted from *Chemical Physics Letters*, 325, Hess et al., »Hot-band excitation of CO chemisorbed on Ru(001) studied with broadband-IR sum-frequency generation«, 139–145, figure 3, Copyright (2000), with permission from Elsevier.



## Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

**»Zur Schwingungs- und Photodesorptionsdynamik  
von Kohlenstoffmonoxid  
auf einer Silizium(100)-Oberfläche«**

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet habe, und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Essen, im März 2008

Kristian Laß